高等学校教材

# 结构化学



江元生 著



高等教育出版社

责任编辑 夏鲁惠

封面设计 刘晓翔


ISBN 7-04-005939-8
9 787040 059397 >
定价 26.50 元

面向21世纪课程教材

# 结构化学

江元生 著



高等教育出版社

(京)112号

本书是面向21世纪的结构化学课程教材。全书共九章，内容包括：量子理论、原子、双原子分子、对称性与群论、多原子分子、共轭分子、过渡金属化合物、簇合物和团簇、固体。各章均有习题。

本书体系完整严实，层次分明，科学概念表达正确，基础理论论述简洁，逻辑性强，文字流畅。在思想性、科学性、内容先进性等方面均有其自身的编写特点。

本书可作为理科化学各专业结构化学课程的教材，也可供高等师范院校和工科院校有关系科专业参考使用。

**责任编辑** 夏鲁惠　**版面设计** 马静如
**封面设计** 刘晓翔　**责任校对** 马静如
**责任绘图** 李维平　**责任印制** 孔　源

**图书在版编目(CIP)数据**

结构化学/江元生编.－北京：高等教育出版社，1997
ISBN 7－04－005939－8

Ⅰ.结…　Ⅱ.江…　Ⅲ.结构化学－高等学校－教材
Ⅳ.0641

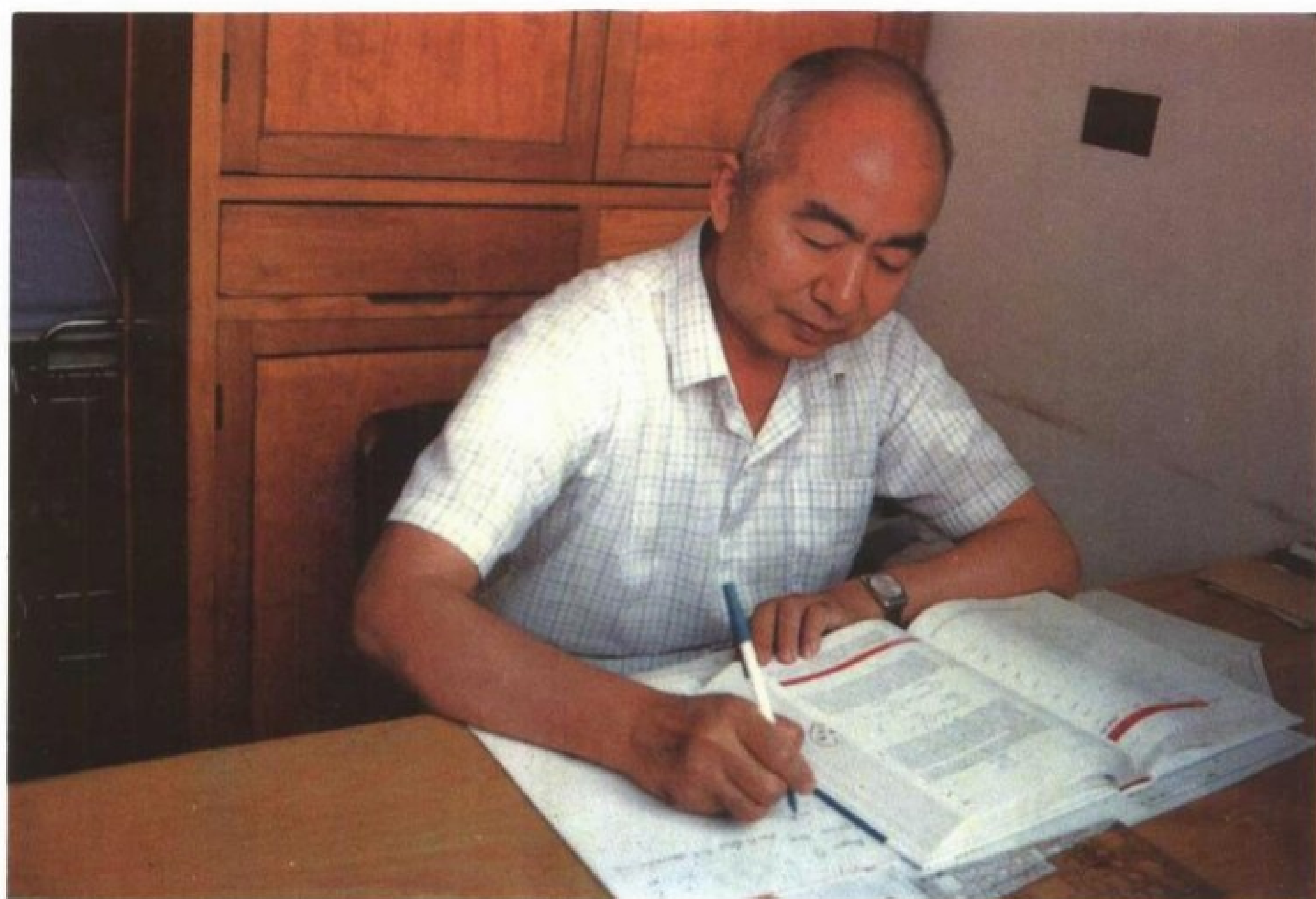
中国版本图书馆CIP数据核字(96)第20876号

*

高等教育出版社出版
北京沙滩后街55号
邮政编码：100009　传真：64014048　电话：64054588
新华书店总店北京发行所发行
北京外文印刷厂印装

*

开本 787×1092　1/18　印张 18　插页 1　字数 310 000
1997年7月第1版　1997年7月第1次印刷
印数 0001－3 232
定价 26.50 元



江元生院士

## 作 者 简 介

江元生，南京大学教授，博士生导师，中国科学院院士。江西宜春人，1931 年 8 月 18 日生。1953 年毕业于武汉大学化学系，1956 年吉林大学化学系研究生毕业。60 年代从事高分子统计理论和配位场理论研究，70 年代从事分子轨道图形理论研究，80 年代以来从事原子簇和固体理论研究。他是《配位场理论方法》和《分子轨道图形理论》两本化学专著的主要撰稿人之一，曾获国家自然科学一等奖两次(1982 年，1987 年)。

# 序

1991年秋，我应陈懿教授之约来南京大学讲授结构化学课程(分子结构部分)，本书就是在这次讲课的基础上编写的。在讲课和写作中，我相继查阅了一些教材和专著，得到的印象是：国外著作注重原理的背景、概念的发展和定性图象的建立。在《原子价》第15页(Coulson C A, McWeeny R著，佘敬曾译，科学出版社，1986年)中写道："认识原子价和电子的性质必须用简单的很容易设想的物理模型，而不是用计算机输出的数字"。国内教材则倾向于原理的深度和逻辑推理的广度，如介绍波动方程时采用公理式的表述，并设有"群论"的专门章节。我想如果能把两者的精华结合起来，把重点放在学习和掌握本学科的主要思想、概念及必要的推理工具，并学会用简单模型解释分子行为，也许会收到更好的教学效果，使得受业者通过结构化学课程的学习，达到既能比较严密地进行思维和推理，又能生动地理解和总结分子结构与性质的关系，应用于所从事的专业化学领域。针对化学的学科特点，我试图采用直观和抽象、总结和推理、定性和定量相结合的方法写作此书，并努力去继承和发掘中外学者的优良学术传统。

结构化学的最基本任务之一是认识和阐明分子的成因，包括：(1)什么作用力(或势)使一些原子结合成分子？(2)形成分子时，为什么一个原子连接的其他原子的类别是有选择的，数目是有限制的，表现为"饱和性"？(3)原子的组成和连接方式怎样控制分子的几何构型，派生出独特的物理与化学性质？这三个问题的探讨和解释，构成本书的主要内容，习惯上称为"化学键理论"。

现代化学键理论是以量子力学原理为背景的，原理的核心——波动方程呈现一系列新概念。基于化学专业本科生的知识结构，采用对比方式引入波动方程，重点阐明与经典波动方程(电磁波)的差异实质，在认识论上显得更为合理和自然。因此，本书放弃了公理式的量子力学描述。氢原子的波动方程解乃是成键原理的基石，量子化的能级、波函数分类及节面行为和角分布图形提供微粒波动性的新奇图象，值得仔细推敲和掌握；与此同时，解的推导和计算对初学者来说，可以从简处理。群论是进行对称性分析的有力工具，在获得成键的定性结论方面，常常可以达到事半功倍的效果。为

了展示群论方法在应用上的重要性，本书除专辟一章讲解基本原理外，还有意识地与其他章节渗透交叉，进行实例分析，引导读者重视这一推理工具。分子的论述是本书的主体，涉及双原子分子、多原子分子、共轭分子、过渡金属化合物；并根据化学的最新发展动向，增写了簇合物与团簇、固体的内容，以期较全面地展现化学键理论的现状和趋势。

各章的叙述均有其侧重点。如对 $H_2(H_2^+)$ 的成键本质的认识及用相关图概念去分析双原子分子的能级序列的可变性（第三章）；怎样将几何对称性与成键原理结合起来去分析多原子分子的离域和定域轨道及能级，解释键长和键角的变化（第五章）；怎样通过 $\pi$ 能级的计算，讨论共轭分子的稳定性和反应活性（第六章）；怎样由 $d$ 轨道的能级劈裂解释过渡金属配合物的光谱和磁性（第七章）；怎样归纳、推理簇合物成键的价电子数规则及其与三中心键、八隅体、18 电子规则的关系（第八章）；怎样用分子（化学键）观点去认识固体的能带结构和 Peierls 效应的普遍性（第九章）。

为使理论与应用更好地统一，本书对原理的叙述将尽力以典型分子为载体去展开讨论，如第四章自始以 $NH_3$ 分子的几何对称性（$C_{3v}$）为导向，发展群论原理，同时又以 $NH_3$ 的单电子能级和波函数的群表示分类作为原理的应用而终结。这一原则也体现于其他各章和全部习题的设计选择中。全书在重视近代科学成就的同时，也谨慎地重温某些传统的结构化学规则，通过对比，期待推陈出新。此外，我对各类分子的“个性”与“共性”颇感兴趣，“个性”乃是确立新章节的先导，“共性”则是关联前后章节的纽带，借此提高全书的整体系统性，并减少重复。为使本书符合国情并反映当代本学科的水平，我在写作中看过我国原有的教学大纲，参考过有关教材、著作和文献，并将自己的部分科研成果和心得不同程度地写入一些章节中。书末列出了参考书目和文献，以便读者进一步学习之用。

化学的对象是千千万万的分子，面对浩瀚的实验事实和种种新的研究构思，化学需要理论思维。化学理论的一个主要功能是培训，人们通过知识更新和经验积累，提高认识和技能，进入更高层次。理论化学家 Hoffmann R 曾说：“化学理论的最重要作用是提供一种思维体制，以总结更新知识”。写作本书的目的之一，就是期望为大学化学专业本科生的学习培训提供一种思维体制。

本书的初稿写作中，得到了蒋栋成教授的关心、姚天扬和王国雄两教授的大力支持和帮助。杨星水和刘军两位老师在结构化学教学中，将初稿印成讲义，进行校对和制图。全书最后定稿得到博士生邵义汉的帮助，他通读了全稿，对文字叙述、公式、符号、插图进行了检查推敲，有的作了斟误和修

正。文稿的打印和抄写也主要是邵义汉和另一位硕士生许建农完成的。出版过程中得到高等教育出版社殷继祖老师和其他朋友的关心。作者在这里向他们表示衷心谢意。

本书写作历经三个寒暑,由于种种原因,错误和缺点在所不免,诚恳地期待海内外专家学者和广大读者批评指正。

1995.3.15

于南京大学



# 目　　录

# 第一章　量子理论

物理化学的任务是研究化学现象的基本原理。长期以来,人们局限于物质的宏观行为的探讨,总结出热力学三大定律,应用于物态平衡及热效应的解释预测,卓有成效。

物质的微观现象研究始于19世纪上半叶,Dalton提出了原子论;继之,Avogadro提出了化合物的分子论。本世纪初,Thomson和Milliken测定了电子质量($\sim10^{-27}$ g);Rutherford建立了原子结构的行星模型:电子绕原子核运动,好比太阳系中的行星运动那样。这些伟大的发现和学说,引导人们去探索比原子更小的粒子——电子和核,怎样制约化学现象。根据粒子间的作用力决定粒子运动轨道的原理,有可能推理出电子怎样转移,以及原子相互结合或分离的微观图象,从而更本质地认识化学现象。虽然科学家应用牛顿力学去预言宏观客体的运动获得了成功,但将其应用于原子与分子中,却未获完全成功。事实上,牛顿力学不适用于原子中的电子,只有量子力学才能正确描述电子的行为。

本世纪初,一些实验表明,光波在辐射过程中兼有粒子性质,而电子通过狭缝的行为很像波动。这些实验事实动摇了人们的传统观念:物质以粒子与波动两种截然不同的形式存在,分别服从牛顿方程和Maxwell方程(电磁波),从而引导出新观念的产生。即物质以波动性和粒子性的统一体存在,服从新的运动方程——Schrödinger(波动)方程。一门描述物质微观运动的学科——量子力学(理论)从此诞生。

## §1.1　粒子与波的经典描述

### 1.1.1　牛顿力学

牛顿力学的基础是“三大定律”。第二定律描述粒子的运动过程中,作用力 $f$、运动速度 $v$ 的时间变化率——加速度及质量 $m$ 的关系,称运动方程。即

$$f = m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t},\quad v = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{1-1}$$

式中 $t$ 代表时间变量,$x$ 是粒子的坐标。若只讨论恒力下的一维运动,根据初始条件 $t=t_0$ 的初速 $v_0$ 和坐标 $x_0$,运动方程经过两次积分,可得

$$v = \frac{f}{m}t + (v_0 - \frac{f}{m}t_0)$$

$$x = \frac{f}{2m}t^2 + (v_0 - \frac{f}{m}t_0)t + (x_0 - v_0t_0 + \frac{f}{2m}t_0^2) \tag{1-2}$$

这表示由粒子的初速度和坐标可精确地预测它在未来时间的坐标和速度。坐标和速度的连续变化提供了确定的运动轨迹,或称为“轨道”。其次,以速度和坐标表征的物理量,如动量、能量等都是随时间而连续变化的。

### 1.1.2 波动

光是电磁波,传播速度 $c = 3\times10^{10}$ cm/s。由电磁理论知道,电场与磁场相互垂直,同时以谐振波的形式相对于传播方向振动。若 $x$ 是波的传播方向,电场 $E$ 沿 $y$ 轴取向,则磁场 $H$ 必定是沿 $z$ 轴取向的(图 1.1)。两者以下列共同形式表示为坐标 $x$ 和时间 $t$ 的函数

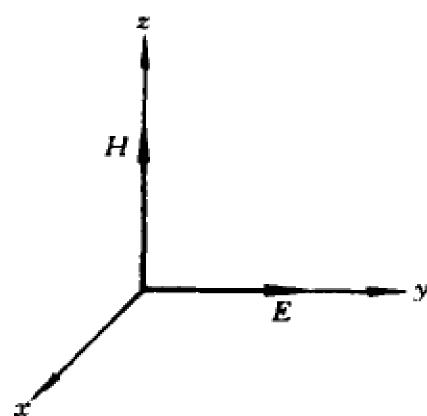



图 1.1　沿 $x$ 轴方向传播的偏振电磁波
($H$ 为磁场,$E$ 为电场)

$$a(x,t) = a_0\cos[2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)] \tag{1-3}$$

式中 $a_0$ 是函数的极大值,称振幅。对于确定的时间,如 $t=0$,当坐标是 $\lambda$ 的正负整数倍或零时,函数取 $a_0$ 值;相邻两极大值的距离 $\lambda$ 称波长。同理,当 $x=0$,$a(0,t)$在 $\nu t$ 取零和正负整数时达到$a_0$,相邻两极大值的时间间隔 $1/\nu$ 称为周期,$\nu$ 为频率。图 1.2(a)及(b)绘出了 $a(x,0)$及 $a(0,t)$的曲线。

函数(1-3)式具有下列性质

$$a(x+\lambda, t+\frac{1}{\nu}) = a(x,t)$$

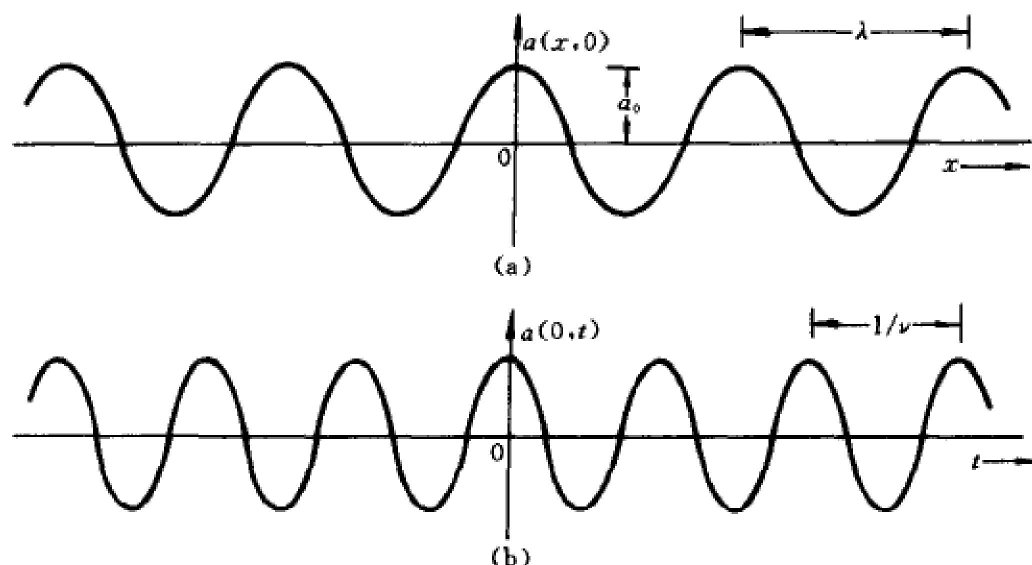



图 1.2 光波的运动

表明在时间间隔 $\Delta t=\frac{1}{\nu}$ 内，光波传播的距离 $\Delta x=\lambda$，因此，光速 $c$ 有下列关系式

$$c=\frac{\Delta x}{\Delta t}=\frac{\lambda}{\nu^{-1}}=\lambda\nu \tag{1-4}$$

同时，易于验明(1－3)式满足以下波动方程

$$\frac{\partial^2 a(x,t)}{\partial x^2}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 a(x,t)}{\partial t^2} \tag{1-5}$$

这里，值得注意的是经典的波动方程(1－5)式中，同时含有对时间以及对坐标的二阶偏导数。电磁辐射中的能量用辐射强度 $I$ 表征，指单位时间内通过一点附近单位面积的能量。经典电磁理论给出了 $I$ 的表示式(真空中)为

$$I=\frac{ca_0^2}{8\pi} \tag{1-6}$$

由于振幅 $a_0$ 可取不同的连续值，故辐射能量也是连续变化的。

此外，波与粒子不同的重要特征是服从叠加原理。当两束波经过一点，则该点的波动由它们的叠加描述，即

$$a(x,t)=a_1(x,t)+a_2(x,t) \tag{1-7}$$

由于 $a_1(x,t)$ 与 $a_2(x,t)$ 可以同位相，也可以反位相，叠加导致振幅增加或减小——衍射现象。

衍射图样通过一个简单的光学装置产生(见图 1.3)。当采用波长为 $\lambda$ 的单色光源,照射两个相距 $s$ 的狭缝的隔板,在隔板的另一侧放置的平行屏幕上出现了衍射图样,同相叠加的点,相对强度为极大;反相叠加点上相对强度极小。强度极大点满足光程差为整数倍波长的条件

$$d = r_2 - r_1 = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{1-8}$$

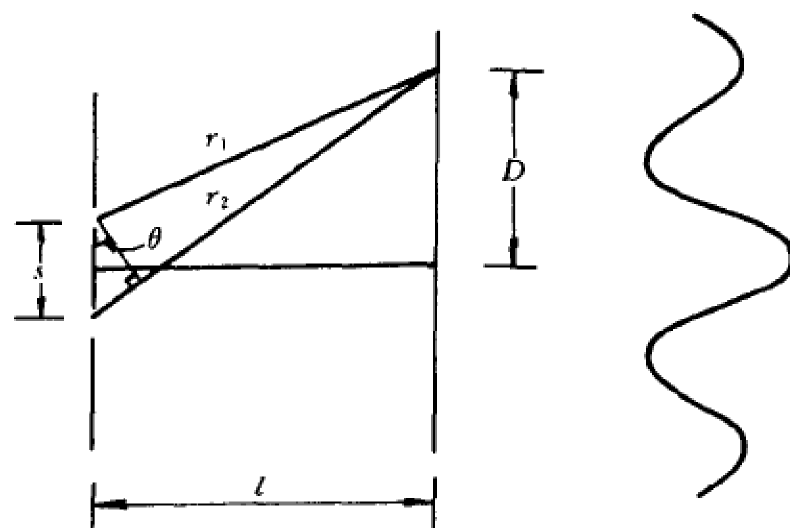



图 1.3 双缝衍射装置及衍射图样示意

由此可推知,狭缝距离 $s$ 应与光波波长 $\lambda$ 相适应,才能产生衍射图样。

经典物理学在描述宏观客体或粒子运动及波动中获得了巨大成功,但在进一步考察光波与粒子相互作用的一系列实验中,粒子与波动的界限遇到了严重的挑战。

# §1.2 光波的类粒子性

## 1.2.1 黑体辐射

黑体是理想的吸收体,能够全部吸收投射的光波。一个完全封闭仅有一细孔的容器,投射在细孔上的光波进入容器后几乎不再可能反射出来,即具有黑体的性质。入射光在容器内经过多次反射才被吸收,并与器壁达到热平衡。可以想象容器中的辐射(电磁场)在给定温度下有一定的频率分布。极少部分辐射会通过细孔外泄。经过仪器检测,可画出黑体辐射能量或强度(参考(1-6)式)的频率分布等温线,其特点是随着温度升高,辐射总能量(曲线包罗的面积)急剧增加,最大强度蓝移(短波区)。前一现象的定

量结果是总辐射能量 $E$ 与绝对温度符合下列关系

$$E=\sigma T^4 \quad (\sigma=5.67\times10^{-8}\ \mathrm{W\cdot m^{-2}\cdot K^{-4}}) \tag{1-9}$$

称 Stefan 定律。后一现象称 Wien 位移定律，表示为

$$\lambda_{max}T=2.9\times10^{-3}\ \mathrm{m\cdot K} \tag{1-10}$$

Rayleigh 和 Jeans 应用经典力学(能量连续)概念，推导出黑体平衡时在频率范围 $\nu$ — $\nu+\mathrm{d}\nu$ 内的单位体积能量有以下公式

$$E(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi\nu^2kT}{c^3}\mathrm{d}\nu \tag{1-11}$$

式中 $k$ 是 Boltzmann 常数。它在低频(长波)区确与实验曲线近似一致，但随 $\nu$ 的增大而趋无穷大，与实验结果随 $\nu$ 增大趋于零严重不符。

1901 年，Planck 为克服这一困难，摒弃了经典力学中的能量连续概念。在他的模型处理中，假定黑体辐射的工作物质是带电质点的谐振子集合，在平衡位置附近作符合胡克定律的振动。根据经典理论，这些振子连续地吸收和发射各种辐射波。但是，按照 Planck 的量子假说，一种振动方式只能以一份一份的能量去激发，每一份最小的能量称量子，满足

$$\varepsilon=h\nu \tag{1-12}$$

式中 $h$ 是 Planck 常数($6.6256\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$)。这意味着常温下高频率的振动方式将不被激发，从而可以大大降低(1-11)式在高频区的能量密度，得到更符合实际的理论结果。Planck 应用 Rayleigh 和 Jeans 相同的方法，推导出

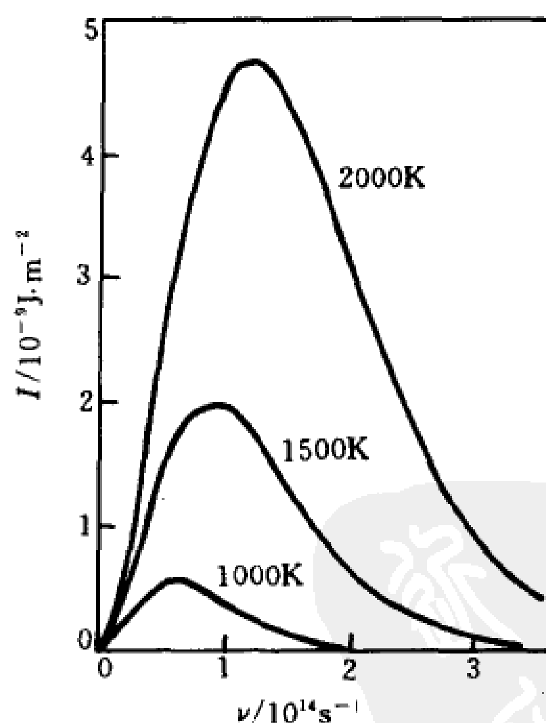



图 1.4 黑体辐射分布曲线

$$E(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\left\{\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1}\right\} \tag{1-13}$$

由(1-13)式中的能量密度函数 $E(\nu)$，可计算出分布曲线(图 1.4)中的极大值，导出 Wien 位移定律，也可推出总辐射能量 $E$ 与 $T^4$ 成正比的 Stefan

定律;高温低频时,则还原为 Rayleigh－Jeans 的结果。

由于辐射与物质的相互作用是自然界的重要基本过程,Planck 假设及其结论对科学家的自然观产生了革命性的影响。

### 1.2.2 光电效应

1905 年,Einstein 应用 Planck 量子假说,成功地解释了光电效应。

当短波(高频)光照射于金属表面时,会发射出电子,通过光电子动能($E_k$)的检测,画出图 1.5。

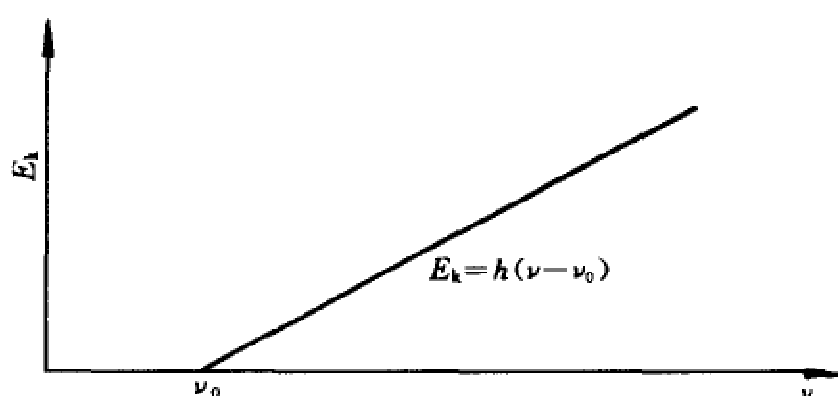



图 1.5 光电子的能量

其含义是:

(1) 入射光的频率 $\nu$ 必须超过某一阀值 $\nu_0$,才能发射电子,此阀值 $\nu_0$ 与被照射金属有关。

(2) 发射电子与入射光强度无关。只要入射光的频率超过阀值($\nu \geqslant \nu_0$),即使弱光照射,也能立刻出现自由电子。

(3) 发射电子的动能与入射光频率 $\nu$($\nu \geqslant \nu_0$)呈线性关系。

经典公式(1－6)表明光波能量只与振幅有关而与频率无关,而光电效应中的发射电子必须超过阀值频率 $\nu_0$,显然不是通过能量的连续积累而产生,这种行为是非经典的。根据 Planck 公式(1－12)式,光波可看成是由大量能量为 $h\nu$ 的光子组成的,于是,上述观测结果可得到如下解释:金属中的电子存在束缚能,由功函 $\varphi$ 表征,当入射光子将其能量 $h\nu$ 传递给一个电子,克服其功函:$h\nu \geqslant \varphi$,电子便可逸出金属表面,故 $\varphi = h\nu_0$ 规定了阀值 $\nu_0 \neq 0$。其次,能量传递决定于光子、电子的碰撞,而不是通过光波强度的积累;不管强光(光子密度大)或弱光(光子密度小),每次碰撞传递的能量都是 $h\nu$,都能立刻产生自由电子。当 $\nu > \nu_0$ 时,光子在与电子碰撞后湮灭。根据能量守恒定律,光子的能量 $h\nu$ 一部分用于克服功函,其余部分则转变为电

子动能

$$E_k = h\nu - \varphi \tag{1-14}$$

由此看出，电子动能与入射光的频率存在线性关系，斜率等于 Planck 常数 $h$，截距为金属功函。

黑体辐射和光电效应有力地说明光波在与物质作用的辐射与吸收中，表现出粒子性质，称光量子，由(1-12)式表征。光量子在辐射过程中产生，在吸收过程中湮灭。

光电效应的现代应用是光电子能谱(PES)技术，用短波光源产生的高能光子将具有各种束缚能的电子射出，束缚能也可理解为电子的轨道能量，由此提供分子中能级的详细知识(参见第四章)。

## §1.3 粒子的波性

### 1.3.1 de Broglie 的假设

Einstein 在狭义相对论中给出了自由粒子的能量公式

$$E = (m_0^2c^4 + p^2c^2)^{1/2} \tag{1-15}$$

对于一个光子，无静止质量，即 $m_0 = 0$，而能量由(1-12)式表征，由此得到光子的动量 $p$ 与能量 $E$ 及光速的下列关系公式

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \tag{1-16}$$

利用光速与波长及频率的关系式(1-4)式，可将(1-16)式改写为

$$p = h/\lambda \tag{1-17}$$

1924 年，de Broglie 推断(1-17)式对粒子同样成立，意味着粒子运动具有波性，波长由其动量确定，即

$$\lambda = h/p \tag{1-17'}$$

### 1.3.2 电子衍射

让我们来考察电子的波性，波长 $\lambda$ 的可能范围。设电子在电势 $E_p$ 作用下被加速而具有恒速 $v$，故有

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = eE_p, \quad p = mv = (2meE_p)^{1/2} \tag{1-18}$$

式中 $m$ 和 $e$ 分别代表电子的质量和电荷量,代换(1－17)中的 $p$,并将诸物理常数的数值(见附录 1.2)代入,得

$$\lambda = \frac{h}{(2meE_p)^{1/2}} = 1.226 \times 10^{-9}\frac{1}{\sqrt{E_p}} \tag{1-19}$$

上式的 $\lambda$ 以米(m)作为单位,$E_p$ 的单位是伏特(V)。当 $E_p = 200 \sim 300$ V 时,$\lambda$ 大约等于 100 pm。根据(1－8)式曾作过的讨论,产生衍射的仪器必须与波长 $\lambda$ 相适应:$s$ 约为 100 pm,相当于原子、分子尺寸的光栅或缝隙。于是晶体中的原子点阵乃是使电子产生衍射显现波性的天然光栅。

1927 年,Davisson 和 Germer 应用 Ni 晶体成功地进行了电子衍射实验,所用电子束 $E_p = 10 \sim 400$ V,穿透晶体的可能性极小,只能作为单层表面反射的结果观测,示于图 1.6。当电子束垂直于晶体表面入射,以散射角 $\theta$ 反射至靶的两束波的光程差 $\Delta L = a \sin\theta$,$a$ 是原子间距;类似于(1－8)式,衍射图满足

$$n\lambda = a \sin\theta \quad (n = 1, 2, \cdots) \tag{1-20}$$

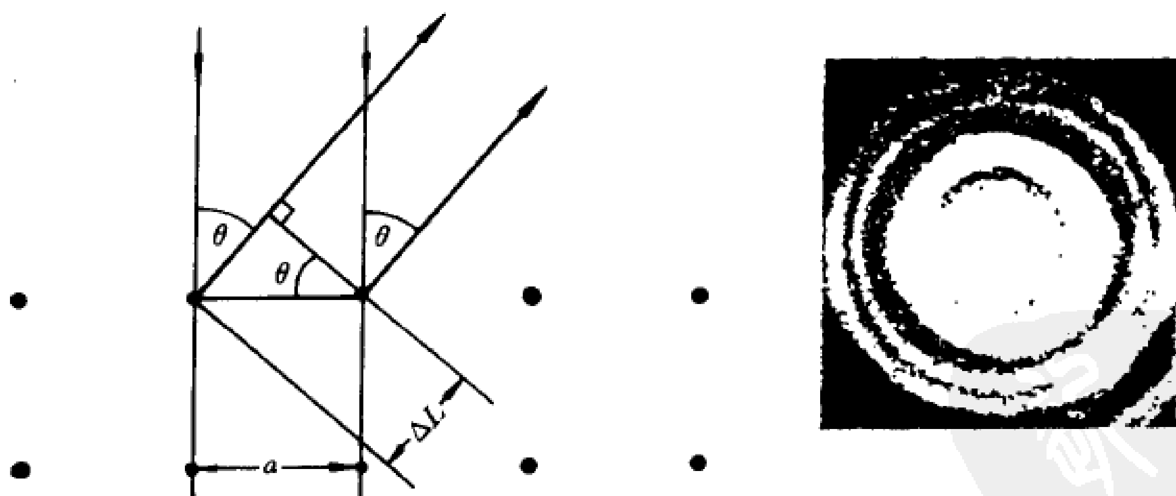



图 1.6 Ni 晶体上的电子衍射

根据 $E_p = 54$ V 时观测的最大强度($n = 1$)的 $\theta = 50°7'$,以及 $a = 215$ pm,由(1－20)式计算出波长 $\lambda = 165$ pm。这与 de Broglie 假设所得(1－19)式的计算值

$$\lambda = 1.226 \times 10^{-9}/\sqrt{54} = 167 \text{ pm}$$

符合甚好。

### 1.3.3 测不准关系

电子衍射证实了 de Broglie 的假设:粒子具有波性。粒子性与波性统一于一体,称二象性,它要求寻找更普遍的运动方程,首先需要一种统一的描述。人们对粒子的认识是基于在确定的时间,位于一个确定的位置,但是波是充满整个空间(平面波)或部分空间(驻波)的。这两种截然不同的图象,适宜于称为定域和离域。在电子衍射图中,波强度(振幅)最大的区域也是电子最密集的地方。因此,欲赋予有定域图象的粒子以波的描述,必须有一种造"定域波"的方法,这种定域波在某一点(或很小范围)有极大的强度(或振幅),而在偏离该点的其他区域,振幅很小或等于零。回忆 1.1.2 中对波动的讨论,叠加原理(1-7)式可使指定点的振幅增加,另一些点减小,从而可造出任意形状的叠加波来,恰当地表征和描述粒子的定域特征。

设 $t=0$ 时,电子在 $-x_0\leqslant x\leqslant x_0$ 区间内出现。我们先试图用两个波的叠加结果来模拟电子的上述定域。令 $k=2\pi/\lambda$,代表以波数($\mathrm{cm}^{-1}$)为单位的频率或单位长度波的数目。则因

$$a_1(x,0)=a_0\cos k_1x,\quad a_2(x,0)=a_0\cos k_2x \tag{1-21}$$

它们的叠加波经过和角公式的代换后,有

$$A(x,0)=a_1(x,0)+a_2(x,0)=2a_0\cos\frac{(k_2-k_1)}{2}x\cos\frac{(k_1+k_2)}{2}x \tag{1-22}$$

式中,设 $k_2>k_1$。(1-22)式表明在 $x=0$ 处,振幅是 $2a_0$,比原来的振幅 $a_0$ 增加了一倍。在 $x=x_0$ 处相干的条件是

$$A(x_0,0)=0,\quad x_0(k_2-k_1)=\pi$$

若以 $\Delta x=x_0-(-x_0)=2x_0$ 代表电子坐标范围,$\Delta k=k_2-k_1$ 代表叠加波分量的频率范围,则有 $\Delta x\Delta k=2\pi$。进一步应用 de Broglie 公式(1-17),就得到

$$\Delta x\Delta p=h\ 或\ \Delta x\Delta p\approx h \tag{1-23}$$

后一种写法表明只有 $h$ 的数量级是重要的,而 $h$ 前的系数在各种近似计算中会有少许差别。

(1-23)式称为测不准关系式,表明粒子的坐标和动量不能同时精确测

量,两者测量误差之积不可能比 Planck 常数小。若要准确知道粒子的位置($\Delta x=0$),就要以动量完全测不准($\Delta p=\infty$)为代价,反之亦然。回顾本节的讨论,这一结论乃是期望统一粒子性与波性,用定域波的最大振幅去表征粒子的必然结果。

为了最大限度地消除 $-x_0 \leqslant x \leqslant x_0$ 以外的振幅,造出表征位于 $x=0$ 的粒子的定域波,可增加叠加波的数目,直至使 $k_1 \leqslant k \leqslant k_2$ 间隔内的无数波参与叠加,从而用积分代替求和,得

$$\begin{aligned} A(x,0) &= \sum_{k=k_1}^{k_2} a_0 \cos kx = a_0 \int_{k_1}^{k_2} \cos kx \, \mathrm{d}k \\ &= \frac{a_0}{x}\{\sin k_2 x - \sin k_1 x\} \\ &= \frac{a_0}{x} \sin \frac{(k_2-k_1)}{2} x \cos \frac{(k_2+k_1)}{2} x \qquad (1-24) \end{aligned}$$

给出 $x=0$ 的最大振幅为 $a_0 \dfrac{(k_2-k_1)}{2}$;$x \neq 0$ 时,因分母中的 $x$ 使 $A(x,0)$ 随 $x$ 的增加而迅速减小,趋于零。在 $x=x_0$ 处的相干条件是 $x_0(k_2-k_1)=2\pi$,相应的测不准关系式为 $\Delta x \Delta p = h$,本质上一致。图 1.7 绘出了 (1-24)式的定域波,称波包,箭头表示其传播方向,传播速度为 $p/m$。

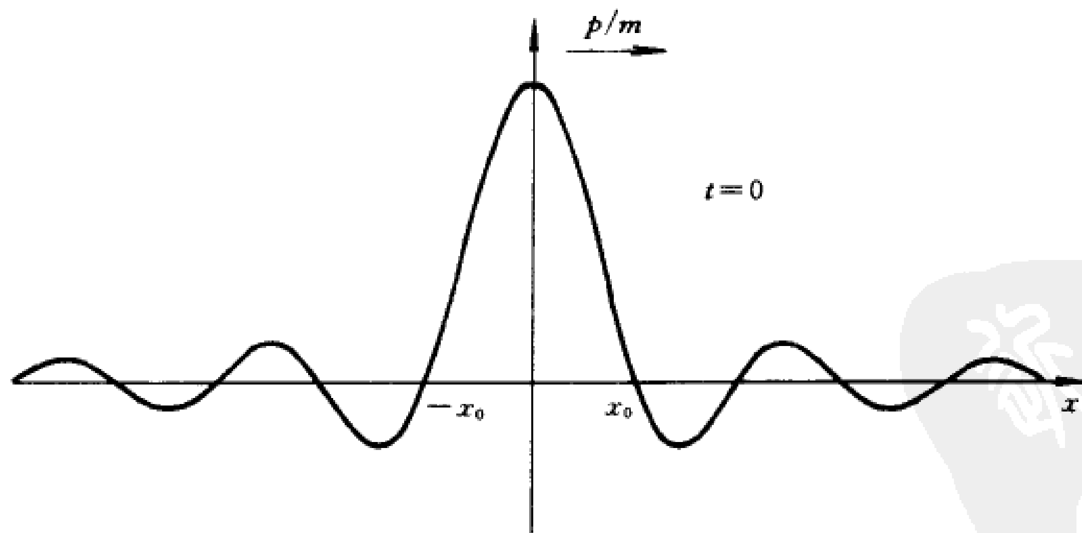



图 1.7　定域波

容易看出,测不准关系式对宏观粒子(质量大)的影响可以忽略不计。例如,作直线运动的粒子,质量为 1 g,速度为 $10^3\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$,若速度测量误差为其速度的十万分之一,则按(1-23)式计算出坐标误差是

$$\Delta x = h/(m\Delta v) = 6.6\times10^{-34}/(10^{-3}\times10^{-5}\times10^{3}) = 6.6\times10^{-29}\ \text{m}$$

表明速度与位置可以同时接近精确的测量。但对分子或原子中的电子(质量为 $9.11\times10^{-31}$ kg),则同样的速度误差所引起的坐标误差为

$$\Delta x = 6.6\times10^{-34}/(9.1\times10^{-31}\times10^{-5}\times10^{3}) = 7.3\times10^{-2}\ \text{m}$$

远大于分子自身的尺寸,故不可忽略,即不能同时精确测量其坐标与速度(动量)。

## §1.4 波动方程

### 1.4.1 波函数

波动的描述借助振幅函数,对于一维情形为 $a(x,t)$。首先需要回答的是:物质的二象性本质怎样规定着状态的描述?测不准关系排除同时用坐标和动量(或速度)作为变量的可能,从而不赋予运动轨道的概念;粒子的定域图象与波的叠加是对应的,其中,振幅函数可用于描述粒子及其波性。为了加以区别,以符号 $\psi(x,t)$ 代替 $A(x,t)$,并称之为波函数,其中 $x,t$ 分别代表坐标与时间。对于三维空间运动的粒子,波函数为 $\psi(x,y,z,t)$。

让我们再回到电子衍射的实验结果,一束等速电子的行为宛如波长 $\lambda = h/p$ 的波,在纪录底片上产生黑白程度不等的衍射环。从波的观点分析,任一点变黑的程度取决于该点的波强度 $|\psi|^2$;但从粒子观点看,黑白程度只能理解为由该点附近的电子密度决定,即一束入射晶体的电子束反射至屏幕确定点的百分数;而对一个电子而言,$|\psi|^2$ 代表该电子在某点附近出现的概率。重要的是,不能对一个电子的行为作肯定的描述,而只能统计地预期其结果。因用一束电子 进行衍射实验和假想地用一个电子入射晶体重复任意多次,其结果应是一致的。纪录底片上哪一点的 $\psi$ 值大,电子就容易在哪里出现;反之,$\psi$ 值小的点,电子 就不容易出现。随着大量电子的重复投射,就形成了完整的衍射图样。

作为更精确的含义,$|\psi(x,y,z,t)|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \psi^*\psi\mathrm{d}\tau$ 代表在确定时间 $t$,粒子出现在点 $(x,y,z)$ 附近微体积 $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 中的概率;平方模 $|\psi|^2$ 代表概率密度,即单位体积中的概率。由于在整个空间中发现粒子的概率是 1,故有

$$\int |\psi|^2 \mathrm{d}\tau = 1 \tag{1-25}$$

称为归一化条件。对于不归一化的函数，只要是平方可积的，就可使之归一化，如

$$\int |\varphi|^2 \mathrm{d}\tau = A < \infty, \int \left|\frac{\varphi}{\sqrt{A}}\right|^2 \mathrm{d}\tau = 1 \qquad (1-26)$$

一个"品优"波函数必须是有限、单值和连续可微的，同时又是平方可积的。而 $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ 不依赖于时间的运动状态——定态，是原子与分子中电子状态的最可能类型，也是本书将要展开叙述和讨论的。

### 1.4.2 波动方程

既然表征粒子态的波函数只包含坐标变量和时间变量，那么，运动方程也只可能与坐标和时间有关；与此同时，可以利用波的知识来猜测运动方程的可能形式。

让我们讨论一个自由粒子沿 $x$ 轴的一维运动，它与平面波有类似之处，故作为一种试探，无妨先以(1-5)式为可能的波动方程

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{k^2}{4\pi^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} \qquad (1-27)$$

其中，已将波速 $c$ 换作 $\lambda\nu = \frac{2\pi\nu}{k}$，$k$ 在 1.3.3 中引入。对于确定的 $k$ 和 $\nu$，(1-27)式独立的解不只是(1-3)式中的那一个，而是四个

$$\begin{aligned} &\cos(kx + 2\pi\nu t), \quad \sin(kx + 2\pi\nu t) \\ &\cos(kx - 2\pi\nu t), \quad \sin(kx - 2\pi\nu t) \end{aligned} \qquad (1-28)$$

这样一组独立的解有选择的自由，通过 $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ 的组合，可以得到另一组等价的四个解

$$\begin{aligned} &e^{i(kx + 2\pi\nu t)}, \quad e^{i(kx - 2\pi\nu t)} \\ &e^{-i(kx - 2\pi\nu t)}, \quad e^{-i(kx + 2\pi\nu t)} \end{aligned} \qquad (1-29)$$

容易检验(1-28)及(1-29)式中的任一函数均可作为 $\psi(x,t)$，满足(1-27)式，因有

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k^2 \psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 \psi$$

通解可由(1-29)式中四个函数的任意组合获得，代表自由粒子的各种可能的态。

但是,包含不同时间函数的组合波函数,如

$$\psi = e^{i(kx+2\pi\nu t)} + e^{i(kx-2\pi\nu t)} = 2e^{ikx}\cos 2\pi\nu t$$

不满足 $\psi^*\psi$ 与时间无关的要求,不能解释微观现象中大量的"定态"性质。只有相同时间函数组合的波函数才符合 $\psi^*\psi$ 与时间无关的要求,如

$$\psi(x,t) = [Ae^{ikx} + Be^{-ikx}]e^{-i2\pi\nu t}$$

这说明更合理的波动方程,应只有两个独立解

$$e^{i(kx-2\pi\nu t)},\quad e^{i(-kx-2\pi\nu t)} \tag{1-30}$$

因而,时间应以一阶导数出现。以(1-30)式的任一组分作为 $\psi(x,t)$,得到

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} &= -k^2\psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi\\ \frac{\partial\psi}{\partial t} &= -i2\pi\nu\psi = -\frac{iE}{\hbar}\psi\end{aligned} \tag{1-31}$$

其中,已经应用(1-12)式将 $\nu$ 换作 $E/h$,$E$ 是粒子能量;以及用(1-17)式将 $k=2\pi/\lambda$ 换作 $2\pi p/h$,$p$ 是粒子动量,并引入 $\hbar = h/2\pi$。对自由粒子有 $E = p^2/2m$,故由(1-31)式得到代替(1-27)的波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{1-32}$$

它与等式 $\frac{p^2}{2m}\psi = E\psi$ 有着明确对应关系:$p^2 \to -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}$,$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$。

在势场 $E_p(x)$ 作用下的粒子运动,根据总能量等于动能与势能之和,及(1-31)式和(1-32)式所诱导的对应关系,波动方程通过下列步骤写出

$$\left(\frac{p^2}{2m} + E_p\right)\psi = E\psi \tag{1-33}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + E_p\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{1-34}$$

同理,三维空间运动的粒子,由于 $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$,其中 $p_x = mv_x$ 等是直角坐标下的动量分量,运动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + E_p\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{1-35}$$

这就是量子力学中的 Schrödinger 方程。

作为一种原理,波动方程是微观粒子理论的基础和前提,其正确性由无数实验结果所支持,而无需进行理论推导。本节所作的也并不是推导波动方程,而是简要地分析波动方程的背景,加深理解。

### 1.4.3 力学量和平均值

前面讨论波动方程时,已经看出某些力学量与微分算符间的对应关系。例如,(1-35)式的成立,三个动量分量分别对应于坐标微分算符

$$p_x \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad p_y \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad p_z \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{1-36}$$

采用算符表示,(1-35)式可写作

$$\hat{H}\psi = i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{1-37}$$

式中 $\hat{H}$称为 Hamilton 算符,是将总能量(或哈密顿量)中动能部分的 $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ 通过(1-36)式的算符化而得,由于讨论的是一个粒子在势场 $E_p$ 中的运动,故

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_p(x,y,z) \tag{1-38}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{1-39}$$

$\nabla^2$称为 Laplace 算符。实际上(1-37)式是一般形式的波动方程,不管是单个粒子或多个粒子的体系。对于多粒子体系,照样只要写出哈密顿量,然后将动能部分的诸动量分量算符化,便得到(1-37)式的具体形式。在以后的章节中会遇到这类问题。

由于$|\psi|^2 d\tau$ 代表粒子出现于某点附近的概率,力学量测量值应由空间所有各点的测量值取平均而得。例如,对于一维粒子 $\psi = \psi(x,t)$,坐标平均值为

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x|\psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x\psi dx \tag{1-40}$$

推广于函数 $f(x)$,则有

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* f(x)\psi dx \tag{1-41}$$

对于微分算符表示的力学量 $p_x$,必须按(1-41)式将算符写在波函数之间,才给出正确结果

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right) \psi \mathrm{d}x = (-\mathrm{i}\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x$$

这是因为算符运算与次序有关。只有像 $x$ 这种变量(不是微分算符),才可按(1-40)式的两种次序处理,而不影响结果。这也是量子理论与经典理论显著不同之处。

### 1.4.4 定态

在 1.4.2 中,我们曾以"定态"去推测一维自由粒子的波动方程。对于一般形式的波动方程(1-37)式,设想有下列形式的解——变量分离法求解

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t) \tag{1-42}$$

代入(1-37)式后,可得

$$\frac{\hat{H}\psi(x, y, z)}{\psi(x, y, z)} = \mathrm{i}\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t} = E$$

由于左边只与坐标有关,右边只与时间有关,故只可能等于常数,记为 $E$。于是(1-37)式简化为两个子方程。$f(t)$满足

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} E f(t), \quad f(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \tag{1-43}$$

$\psi(x, y, z)$满足

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + E_{\mathrm{p}} \psi = E\psi \tag{1-44}$$

是与时间无关的波动方程。形如

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$$

的解给出不随时间改变的概率密度

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2$$

与 $|\psi|^2$ 有关的物理性质,如电荷分布等将是恒定不变的。常数 $E$ 代表能量,因为(1-44)式中的算符 $\hat{H}$ 对应于体系动能与势能之和。通过求解(1-44)式得到 $E$ 的允许值,称本征值,相应的波函数 $\psi(x, y, z)$称本征向量

(或函数)。本书只涉及原子与分子的定态性质,将只讨论(1-44)式的求解问题。

# §1.5 自由粒子

## 1.5.1 一维无边情形

现在,我们可以根据量子力学来讨论自由粒子,求解波动方程(1-44)式。因 $E_p=0$,(1-44)式可写作

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2}=k^2\psi,\quad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{1-45}$$

这是一个二阶常系数线性方程,可以通过算符因子分解法求解。因

$$\left(\frac{d^2}{dx^2}+k^2\right)\psi=\left(\frac{d}{dx}+ik\right)\left(\frac{d}{dx}-ik\right)\psi=\left(\frac{d}{dx}-ik\right)\left(\frac{d}{dx}+ik\right)\psi=0$$

故由两个一阶微分方程,求出两个独立解

$$\frac{d\psi}{dx}=\pm ik\psi,\psi=e^{\pm ikx} \tag{1-46}$$

它们有选择的自由,我们愿意选用实函数

$$\begin{aligned}\psi_1&=\frac{1}{2}(e^{ikx}+e^{-ikx})=\cos kx\\ \psi_2&=\frac{1}{2i}(e^{ikx}-e^{-ikx})=\sin kx\end{aligned} \tag{1-47}$$

得到(1-45)式的通解

$$\psi=a\cos kx+b\sin kx \tag{1-48}$$

为了确定任意常数 $a,b$ 之值,必须考虑并非来自微分方程本身,而是来自所讨论问题的特殊限制,称边界条件。例如,当选择波函数的极大值出现于坐标原点 $x=0$,则要求 $\psi$ 的一阶导数在 $x=0$ 处为0。根据(1-48)式,有

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}=(-ka\sin kx+kb\cos kx)_{x=0}=kb=0 \tag{1-49}$$

因而 $b=0$,于是 $\psi(x)$ 为余弦波。反之,若令原点是波函数的节点,$\psi(0)=0$,则可推出

$$\psi(0)=a=0 \tag{1-50}$$

故 $\psi(x)=b\sin kx$ 为正弦波。自由粒子的能量为

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{1-51}$$

$k$ 为波矢,以波数为单位($k=2\pi/\lambda=p/\hbar$),表征自由粒子的态。由于上面引用的边界条件未给 $k$ 任何限制,$k$ 可连续取值,能量 $E$ 也是连续变化的。

## 1.5.2 一维势箱

如果一维粒子的坐标被限制在 $x=0$ 与 $x=L$ 之间,意味着质量为 $m$ 的自由粒子装在一个箱子中,箱子内部的势能为零,两端势能为无穷大,如图 1.8 所示。

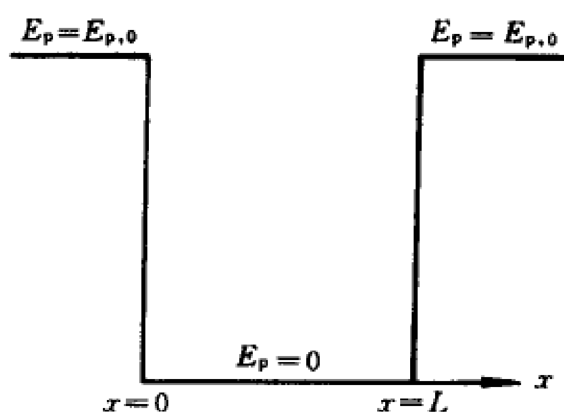



图 1.8 一维势箱(箱内($0\leqslant x\leqslant L$),$E_p=0$;箱外($x<0,x>L$),$E_{p,0}\to\infty$)

由于粒子只能出现在 $0\leqslant x\leqslant L$ 间,且 $E_p=0$,(1-48)式的通解适用;但是 $x<0$,$x>L$,$E_p=E_{p,0}\to\infty$,表明粒子不可能出现在势箱之外,即波函数服从边界条件

$$\psi(0)=\psi(L)=0 \tag{1-52}$$

于是,有

$$\psi(0)=a\cos(0)+b\sin(0)=a=0 \tag{1-53}$$

以及

$$\psi(L)=a\cos kL+b\sin kL=b\sin kL=0 \tag{1-54}$$

这说明,或者 $b=0$,因而 $\psi(x)=0$,箱中无粒子,它不是所需要的解;或者 $\sin kL=0$,即 $kL=n\pi$,($n=1,2,\cdots$),$k$ 只可能取以下分立值

$$k=\frac{n\pi}{L},\quad n=1,2,\cdots \tag{1-55}$$

将 $a=0$ 及(1-55)式的 $k$ 值代入波函数,便得到由 $n$ 表征的所有可能的态

$$\psi_n(x) = b\sin\frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1,2,3,\cdots) \tag{1-56}$$

$$0 \leqslant x \leqslant L$$

$$\psi_n(x) = 0, \quad x < 0, x > L$$

每一个态的能量可通过将(1 - 55)式代入(1 - 51)式得到

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \quad (n = 1,2,3,\cdots) \tag{1-57}$$

上式表明能量被限制取分立的数值,称为能级。(1 - 57)式给出了一维势箱波动方程的本征值,而(1 - 56)式是相应的本征函数,它们共同地由量子数 $n$ 所表征。

(1 - 57)式表明,$E_1 = h^2/8mL^2$ 是最低能级,电子占据此能级时,称基态。随着 $n$ 增大,$E_n$ 也增大。而能级间隔,例如

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} \tag{1-58}$$

则随质量增大、$L$ 增大而变小,直至趋于连续,接近经典结果;反之,当质量小,运动范围小($L < 1$)时,易于表现出量子化结果。对于波函数,除了在端点 $x = 0$ 及 $x = L$ 处有 $\psi = 0$,称节点外;在 $0 < x < L$ 范围中,也存在节点:对于 $\psi_n(x)$,这些节点出现在 $x = \alpha L/n$ 处($\alpha = 1, 2, \cdots, n-1$),共有 $n - 1$ 个节点。所有节点均分布在长度一定的范围中,故节点多的态波长短,动量大,能量高。图 1.9 绘出 $n = 1 \sim 4$ 的能级和波函数,它们属于驻波。

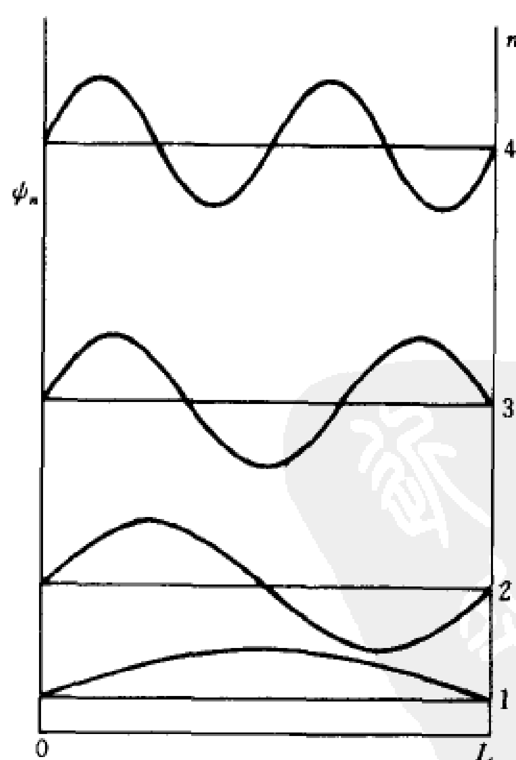



图 1.9 一维势箱中粒子的波函数和能级

让我们再作些讨论,理解前两节叙述的有关量子力学原理以及可能的应用。

(1) 波函数的归一化和正交性

(1 - 56)式的波函数中的系数尚属未知,需通过(1 - 26)式确定之,

即
$$1=\int_0^L |\psi_n(x)|^2\mathrm{d}x=b^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\mathrm{d}x=b^2\left(\frac{L}{2}\right)$$
积分可通过倍角公式 $\cos 2A=1-2\sin^2 A$ 作变换计算。从而,得到归一化波函数如下

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L} \tag{1-59}$$

同理,利用和角公式 $\sin A\sin B=\frac{1}{2}[\cos(A+B)-\cos(A-B)]$,可以证明不同的本征函数($n\neq m$)满足正交性,即

$$\int_0^L \psi_n(x)\psi_m(x)\mathrm{d}x=\frac{2}{L}\int_0^L \sin\frac{n\pi x}{L}\sin\frac{m\pi x}{L}\mathrm{d}x=0 \tag{1-60}$$

波函数的正交性有普遍意义,来源于波动方程中的算符 $\hat{H}$是厄密的。关于厄密算符,在附录 1.1 中作了说明。

(2) 平均值

根据波函数(1-59)式,我们可以计算一维势箱中粒子的各种力学量,结果如下

$$\langle x\rangle=\frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\cdot x\cdot\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\mathrm{d}x$$

经过变量变换:$y=\frac{n\pi x}{L}$;继以分部积分,$uv=\int u\mathrm{d}v+\int v\mathrm{d}u$,令 $\mathrm{d}u=\sin^2 y\mathrm{d}y$,$v=y$,可得

$$\langle x\rangle=\frac{2L}{n^2\pi^2}\int_0^{n\pi} y\sin y\mathrm{d}y=\frac{2L}{n^2\pi^2}\left[\frac{y^2}{4}-\frac{1}{4}y\sin 2y-\frac{1}{8}\cos 2y\right]_0^{n\pi}$$
$$=\frac{L}{2} \tag{1-61}$$
$$\langle x^2\rangle=L^2/3$$

及

$$\langle p\rangle=\frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\left[-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right]\mathrm{d}x=0$$
$$\langle p^2\rangle=\frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\left[-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right]\mathrm{d}x \tag{1-62}$$
$$=\frac{2}{L}\hbar^2\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\mathrm{d}x=\left(\frac{n\pi\hbar}{L}\right)^2$$

说明粒子的位置平均值在箱的中点，动量平均值为零来源于动量正负值均等。$\langle p^2\rangle>0$，是因为 $p^2$ 恒为正。

(3) 测不准关系

根据波函数可以推出测不准关系，但需先计算坐标和动量的偏差：即 $x-\langle x\rangle$ 及 $p-\langle p\rangle$ 的平均值。因两者的一次平均值为零，$\langle x-\langle x\rangle\rangle=\langle x\rangle-\langle x\rangle=0$，$\langle p-\langle p\rangle\rangle=\langle p\rangle-\langle p\rangle=0$，故应以平方根差平均值代替之。

$$\begin{aligned}\Delta x&=\langle(x-\langle x\rangle)^2\rangle^{\frac{1}{2}}=\langle x^2-2x\langle x\rangle+\langle x\rangle^2\rangle^{\frac{1}{2}}=[\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2]^{\frac{1}{2}}\\&=\frac{L}{2\sqrt{3}}\\\Delta p&=\langle(p-\langle p\rangle)^2\rangle^{\frac{1}{2}}=\langle p^2-2p\langle p\rangle+\langle p\rangle^2\rangle^{\frac{1}{2}}=[\langle p^2\rangle-\langle p\rangle^2]^{\frac{1}{2}}\\&=\frac{n\pi\hbar}{L}\end{aligned}\tag{1-63}$$

于是，有

$$\Delta p\Delta x=\frac{n\pi\hbar}{L}\cdot\frac{L}{2\sqrt{3}}=n\ \frac{h}{4\sqrt{3}}$$

对于基态 $n=1$，仍是 $\Delta p\Delta x\approx h$，与 1.3.3 中的讨论一致。

(4) 丁二烯的成键

在量子化学的早期发展阶段，一维势箱自由粒子的能级和波函数被用来讨论其共轭分子的成键。例如，丁二烯的四个 $\pi$ 电子的能级和单电子波函数可由图 1.9 表征，每一个能级中只能容纳两个电子，并遵守能量最低原理，因而 $\pi$ 电子总能量可求得如下

$$E=2E_1+2E_2=2\left(\frac{h^2}{8mL^2}+4\ \frac{h^2}{8mL^2}\right)=10\left(\frac{h^2}{8mL^2}\right)\tag{1-64}$$

在多烯烃中，平均 C—C 键长为 140 pm，故丁二烯的 $L=3\times140$ pm，但电子活动的长度范围应比 $3\times140$ pm 略大，可设 $L=4\times140$ pm，如图 1.10 所示。两个端点碳原子的坐标是 $L/8$ 和 $7L/8$。每一点的电荷密度通过四个 $\pi$ 电子的占据波函数平方加和求得，即

$$\psi^2=2\psi_1^2+2\psi_2^2=\frac{4}{L}\left[\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)+\sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\right]\tag{1-65}$$

其图形示于图 1.10，曲线在 $x=0,\frac{L}{2}$ 及 $L$ 处为极小点，在 $x=\frac{L}{3}$ 和 $\frac{2L}{3}$ 处为极大点，可由 $\psi^2$ 的极值条件得知

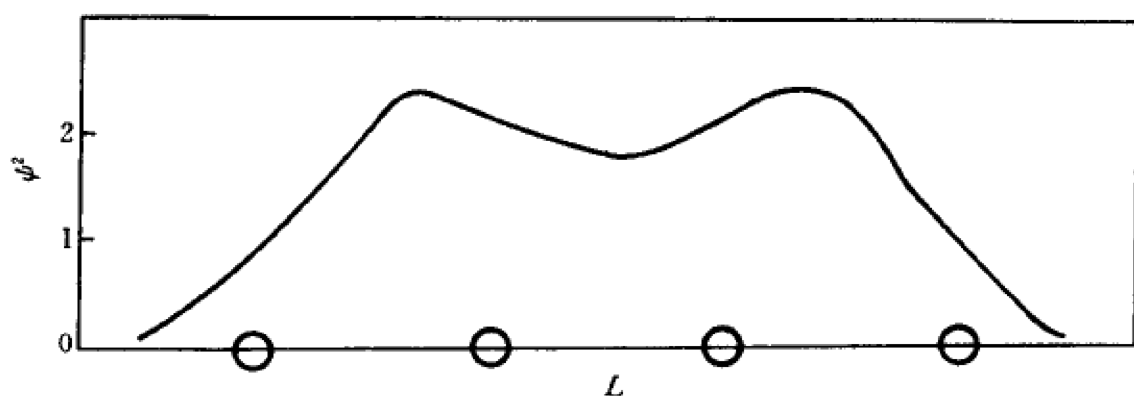



图 1.10 丁二烯的电荷分布(自由电子模型)

$$\frac{d\psi^2}{dx}=\frac{4\pi}{L^2}\sin\frac{2\pi x}{L}\left(1+4\cos\frac{2\pi x}{L}\right)=0 \qquad (1-66)$$

图形表明 $\pi$ 电子更多的分配在两个端 C—C 键上,但中央 C—C 键上也有 $\pi$ 电荷分布,适合于用以下成键图式描述,称离域的 $\pi$ 键。



如果丁二烯的 $\pi$ 电子完全集中在两端 C—C 键上,符合传统单双键模式



则称定域。应用一维势箱模型,两对 $\pi$ 电子分别占据两个 $\frac{1}{2}L$ 的势箱的最低能级,总能量为

$$E=2\left[\frac{h^2}{8m\left(\frac{L}{2}\right)^2}+\frac{h^2}{8m\left(\frac{L}{2}\right)^2}\right]=16\left(\frac{h^2}{8mL^2}\right) \qquad (1-67)$$

比较(1-67)式与(1-64)式,离域 $\pi$ 键能量低,应是丁二烯 $\pi$ 电子更合理的成键模式。

### 1.5.3 三维势箱

更普遍的情形是粒子在空间中运动。考虑矩形箱中的自由粒子,如图 1.11。箱的一角选作原点,矩形箱边长分别为 $a,b,c$,与 $x,y,z$ 轴相对应。箱中势能为零,箱外为无穷大,故波函数的边界条件是

$$\psi(0,0,0)=\psi(a,0,0)=\psi(0,b,0)=\psi(0,0,c)=0 \qquad (1-68)$$

求解波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\psi \qquad (1-69)$$

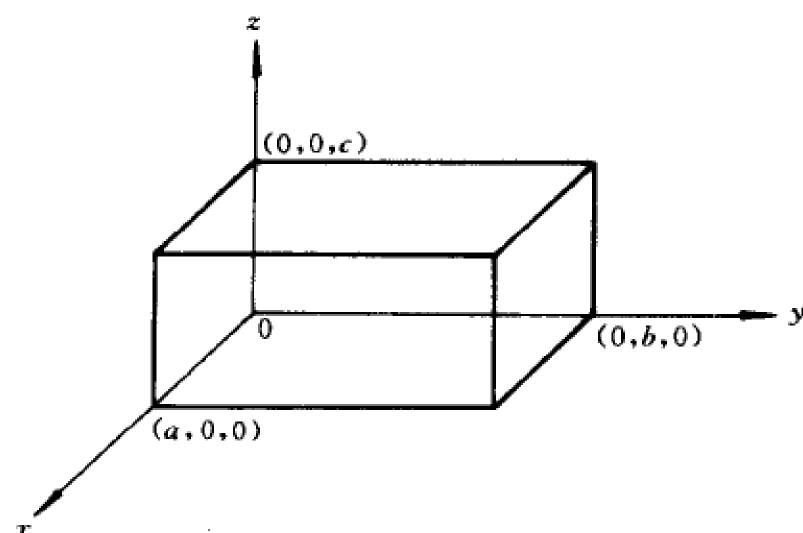



图 1.11 三维势箱

的手续是分离变数法,即设

$$\psi(x,y,z)=\psi(x)\psi(y)\psi(z) \tag{1-70}$$

代入(1－67)式,仿照 1.4.4 中的处理,得到三个形如(1－45)式的独立方程,分别对应于沿坐标轴 $x,y$ 及 $z$ 的运动。重复一维势箱的做法,合并后的波函数和能量是

$$\psi_{n_1n_2n_3}(x,y,z)=\left(\frac{8}{abc}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_3\pi z}{c}\right) \tag{1-71}$$

$$E_{n_1n_2n_3}=\frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_1}{a}\right)^2+\left(\frac{n_2}{b}\right)^2+\left(\frac{n_3}{c}\right)^2\right] \tag{1-72}$$

式中 $n_1=1,2,\cdots,n_2=1,2,\cdots,n_3=1,2,\cdots$是三个量子数,分别与 $x,y,z$ 方向的节面数有关。(1－71)式的波函数有 $n_1-1$ 个垂直于 $x$ 轴的节面,$n_2-1$ 及 $n_3-1$ 个垂直于 $y$ 轴及 $z$ 轴的节面,总节面数为 $n_1+n_2+n_3-3$。(1－72)式表明节面数越多,能量越高。

若势箱是立方体,则 $a=b=c=L$,这时(1－72)式简化为

$$E_{n_1n_2n_3}=\frac{h^2}{8mL^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2) \tag{1-73}$$

除基态$(n_1,n_2,n_3)=(1,1,1)$外,会出现不同的量子数组具有相同的能量,如

$$E_{211}=E_{121}=E_{112}=\frac{6h^2}{8mL^2}$$

即同一能级有三个不同的波函数,称简并能级,简并度为 3。由于基态波函数 $\psi_{111}(x,y,z)$ 没有节面,它在势箱中不改变符号;简并的 $\psi_{211}$,$\psi_{121}$ 和 $\psi_{112}$ 各有一个节面分别垂直于 $x$,$y$ 及 $z$ 轴。图 1.12 示出 $\psi_{111}$ 和 $\psi_{112}$,这类图形在以后讨论化学键的方向性时很重要。

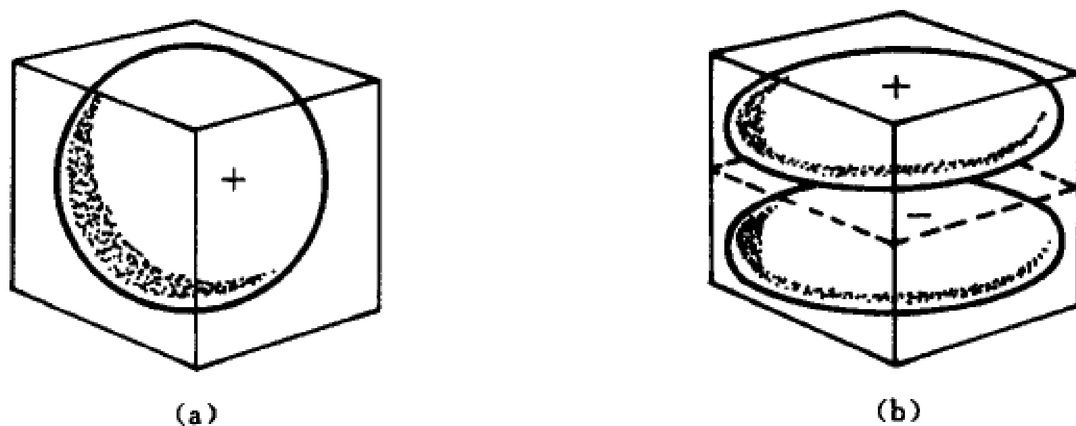



图 1.12 (a) 三维立方势箱中的基态函数,
(b) 第一激发态 $z$ 分量波函数

# 附录 1.1 算符和厄密算符

算符代表一种运算操作,当它作用于一个函数或变量,会产生新的函数或变化。简单的加法或乘法可以看作算符,如 $y\cdot f(x)=yf(x)$。值得注意的算符有微分和积分,它们将导致函数形式的变化,如当 $f(x)=x^2-1$ 或 $\sin x$ 时,有

$$\frac{\mathrm{d}(x^2-1)}{\mathrm{d}x}=2x,\quad \frac{\mathrm{d}\sin x}{\mathrm{d}x}=\cos x$$

$$\int(x^2-1)\mathrm{d}x=\frac{1}{3}x^3-x+c,\int\sin x\mathrm{d}x=-\cos x+c \tag{1}$$

这里,$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 和 $\int\mathrm{d}x$ 就是算符。

抽象的算符只是一堆符号,由数学家来规定它们的定义和运算规则,如算符 $A$ 与 $B$ 相等,指分别作用于任何一个被作用的对象,结果相同。

$$Af=g,Bf=g,A=B \tag{2}$$

这里重要的是 $f$ 为任意函数。算符相加和相乘的含义是

$$(A+B)f=Af+Bf=g,Cf=g,C=A+B \tag{3}$$

$$ABf=A(Bf)=Af_1=f_2,Cf=f_2,C=AB \tag{4}$$

算符的加法和数字加法一样,是可交换的。

$$A + B = B + A \tag{5}$$

但乘法却不然，一般不具备交换性

$$AB \neq BA \tag{6}$$

例如，令 $A = \frac{d}{dx}$，$B = x$，$f = f(x)$，故有

$$ABf = A(xf) = \frac{d}{dx}(xf) = f + x\frac{df}{dx}$$

$$BAf = x\left(\frac{df}{dx}\right) = x\frac{df}{dx} \tag{7}$$

在讨论波动方程时，我们知道粒子的动量算符 $p_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$，坐标为 $x$，即它们是不可交换的。由于算符作用于波函数相当于对应物理量的测量，不可交换意味着粒子的坐标和动量不可同时精确测量。

若算符 $A$ 作用于一个函数，等于一个常数 $a$ 乘以该函数

$$Af = af \tag{8}$$

则称 $a$ 是本征值，$f$ 是本征函数。一般地，$a$ 和 $f$ 不限于一个，而是多个，$\{a_1, a_2, \cdots\}$ 及 $\{f_1, f_2, \cdots\}$ 分别称为本征值和本征函数集合。

厄密（自共轭）算符是算符的一种类型，满足下列关系

$$\int f^* Af d\tau = \int (Af)^* f d\tau \text{ 或 } \int f_j^* Af_l d\tau = \int (Af_j)^* f_l d\tau \tag{9}$$

例如，设 $d\tau = dx$，$\lim_{x\to\pm\infty} f_j = \lim_{x\to\pm\infty} f_l = 0$，考虑 $A = \frac{d}{dx}$ 是否厄密？因经过分部积分，有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_j^* \frac{d}{dx} f_l dx = f_j^* f_l \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{d}{dx}f_j^*\right) f_l dx = -\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{df_j}{dx}\right)^* f_l dx$$

不符合厄密算符条件。在推导中用了 $\left(\frac{d}{dx}\right)^* = \frac{d}{dx}$，因 $-\infty < x < \infty$。但若令 $A = i\frac{d}{dx}$，或 $-i\frac{d}{dx}$，则是厄密的，因

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_j^*\left(i\frac{d}{dx}f_l\right)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\left(i\frac{df_j}{dx}\right)^* f_l dx$$

可见 $p_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$ 是厄密的。同理，$\frac{d^2}{dx^2}$ 是厄密的，因而 $p_x^2$，$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ 以及 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_p(x, y, z)$ 也是厄密的。

**定理一** 厄密算符的本征值必为实数。

根据 $Af = af$，$a$ 是本征值，$A$ 是厄密算符，有

$$\int f^*(Af)d\tau = \int (Af)^* f d\tau$$

将 $Af = af$ 代入后，因 $(Af)^* = a^* f^*$，故

$$a\int f^* f\mathrm{d}\tau = a^*\int f^* f\mathrm{d}\tau, a = a^*$$

从而本征值 $a$ 只能是实数。

**定理二** 厄密算符的本征函数集合是正交归一化集合。

归一化指(1－25)式成立,按归一化手续,(1－26)式可以做到。函数的正交指

$$\int f_j^* f_i \mathrm{d}\tau = 0, \quad i \neq j$$

根据本征值和本征函数的定义,设 $a_i \neq a_j$

$$Af_i = a_i f_i, \quad Af_j = a_j f_j$$

代入(9)式,则有

$$a_i \int f_j^* f_i \mathrm{d}\tau = a_j \int f_j^* f_i \mathrm{d}\tau$$

因 $a_i \neq a_j$,故必须 $\int f_j^* f_i \mathrm{d}\tau = 0$,所以属于不同本征值的本征函数相互正交。

# 附录 1.2 物理常数表和能量单位换算表

1. 物理常数表

| 名 称 | 符 号 | 数 值 |
|---|---|---|
| 电子质量 | $m_e$ | $9.10953\times10^{-31}$ kg |
| 质子质量 | $m_p$ | $1.67265\times10^{-27}$ kg |
| 真空电容率 | $\varepsilon_0$ | $8.854188\times10^{-12}$ $C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}$ |
| 真空磁导率 | $\mu_0$ | $4\pi\times10^{-7}$ $J\cdot s^2\cdot C^{-2}\cdot m^{-1}$ |
| 真空光速 | $c$ | $2.997925\times10^8$ $m\cdot s^{-1}$ |
| 电子电荷 | $e$ | $-1.60219\times10^{-19}$ C |
| Boltzmann 常数 | $k$ | $1.38066\times10^{-23}$ $J\cdot K^{-1}$ |
| 气体常数 | $R$ | $8.31441$ $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ |
| Planck 常数 | $h$ | $6.62618\times10^{-34}$ $J\cdot s$ |
| Avogadro 常数 | $N$ | $6.02205\times10^{23}$ $mol^{-1}$ |
| Bohr 磁子 | $\beta_e\left(=\frac{eh}{4\pi m_e}\right)$ | $9.2740\times10^{-24}$ $J\cdot T^{-1}$ |
| 核磁子 | $\beta_N\left(=\frac{eh}{4\pi m_p}\right)$ | $5.05082\times10^{-27}$ $J\cdot T^{-1}$ |
| Bohr 半径 | $a_0\left(=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}\right)$ | $5.29177\times10^{-11}$ m |
| Rydberg 常数 | $R_\infty\left(=\frac{m_e e^4}{8ch^3\varepsilon_0^2}\right)$ | $1.097373\times10^5$ $cm^{-1}$ |

2. 能量单位换算表

| | u | eV | kcal/mol | $cm^{-1}$ | kJ/mol |
|---|---|---|---|---|---|
| 1u | 1.000 | $2.721\times10^{1}$ | $6.275\times10^{2}$ | $2.195\times10^{5}$ | $2.625\times10^{3}$ |
| 1eV | $3.675\times10^{-2}$ | 1.000 | $2.306\times10^{1}$ | $8.066\times10^{3}$ | $9.649\times10^{1}$ |
| 1kcal/mol | $1.594\times10^{-3}$ | $4.336\times10^{-2}$ | 1.000 | $3.498\times10^{2}$ | 4.184 |
| 1 $cm^{-1}$ | $4.556\times10^{-6}$ | $1.240\times10^{-4}$ | $2.859\times10^{-3}$ | 1.000 | $1.196\times10^{-2}$ |
| 1 kJ/mol | $3.809\times10^{-4}$ | $1.036\times10^{-2}$ | $2.390\times10^{-1}$ | $8.359\times10^{1}$ | 1.000 |

$1\text{Å} = 100\ \text{pm} = 10^{-8}\ \text{cm} = 10^{-10}\ \text{m}$

$1\text{atm} = 760\ \text{mm Hg} = 1.01325\times10^{5}\text{N}\cdot\text{m}^{-2}(\text{Pa})$

$1\text{D (Debye)} = 3.33564\times10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}$

$1\text{G (Gauss)} = 10^{-4}\text{T}$

## 习 题

**1.** 说明 $a(x,t)=a_0\cos\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\nu t\right)\right]$ 及 $a(x,t)=a_0\sin\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\nu t\right)\right]$ 都是波动方程(1-5)式的解。

提示:将 $a(x,t)$ 分别代入(1-5)式两端,经过运算后,视其是否相同。

**2.** 试根据 Planck 黑体辐射公式,推证 Stefan 定律:$E=\sigma T^4$,给出 $\sigma$ 的表示式,并计算它的数值。

提示:$E=\int_0^\infty E(\nu)\mathrm{d}\nu$。

**3.** 说明在长波(低频)区域($\nu\approx0$),Planck 公式还原为 Rayleigh-Jeans 公式。

提示:应用 Taylor 级数展开 $e^{h\nu/kT}$。

**4.** 试通过对能量密度函数求极值,推导出 Wien 位移定律 $\lambda_{max}T=b$,$b=hc/5k=2.9\times10^{-3}$ m·K。

**5.** 计算下列波长的一个光子和 1 mol 光子的能量:($a$) 600 nm(红),($b$)550 nm(黄),($c$)400 nm(蓝),($d$)200 nm(紫外),($e$)150 pm(X 射线),($f$)1 cm(微波)。

**6.** 用波长为 750 nm,500 nm,200 nm 的光照射以下金属的表面:Na(2.3eV),K(2.2 eV),Cs(2.1 eV),W(4.5 eV)。括号中的数值是该金属的功函数,请估计光电子发射时,每种情况的电子动能。

**7.** 测量光电子的动能,把它看作入射光频率的函数。在波长为 625 nm 时,动能为 0.2 eV;在波长为 416 nm 时,动能为 1.2 eV;在 312 nm 时,动能为 2.2 eV。计算此金属的功函数,能否通过这些数据,确定 Planck 常数,试给出 $h$ 的数值。

**8.** 计算下列诸情况的 de Broglie 波长:

($a$)速度为 $10^3$ m/s 的氢原子;

($b$)能量为 0.05 eV 和 $5\times10^6$ eV 的自由电子;

($c$)能量为 0.05 eV 的氙原子。

**9**. 微粒子发生衍射现象的条件是孔径尺寸要与波长相当。今有动能为 $10^2 \sim 10^5$ eV 的电子,试论当孔径直径为 $10^{-6}$ m(普通光栅)时,能否观察到衍射现象。

**10**. 试将两个正弦波 $a_1(x,0)=a_0\sin k_1 x$, $a_2(x,0)=a_0\sin k_2 x$ 叠加,导出测不准关系 $\Delta x\Delta p\approx h$。

**11**. 试说明 $\psi(x,t)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\pm kx\pm 2\pi\nu t)}$ 中的任何一个函数都是波动方程 $\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2}=\left(\frac{k}{2\pi\nu}\right)^2\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial t^2}$ 的解,且满足定态要求:$|\psi(x,t)|^2$ 与时间无关。它们也是另一形式波动方程的解:$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\pm\frac{k^2}{\mathrm{i}2\pi\nu}\frac{\partial\psi}{\partial t}$,请验证。

**12**. $\cos(kx\pm 2\pi\nu t)$ 和 $\sin(kx\pm 2\pi\nu t)$ 中的任何一个函数都不是 $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\pm\frac{k^2}{\mathrm{i}2\pi\nu}\frac{\partial\psi}{\partial t}$ 的解,也不符合定态要求,试推证之。

**13**. 写出氢原子中电子的波动方程。

**14**. 试问 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$, $\cos kx$, $k$, $kx$ 及 $\mathrm{e}^{-kx^2}$ 中哪些是 $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}=af$ 的本征函数?本征值 $a$ 为多少?

**15**. 已知动量算符 $p_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$,试求下列各波函数所代表的粒子动量平均值,(*a*) $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$,(*b*) $\mathrm{e}^{-kx^2}$,(*c*) $\cos kx$,其中 $-\infty\leqslant x\leqslant\infty$。

**16**. 求一维势箱粒子的 $\langle x^2\rangle$ 值。

**17**. 一个电子被限制在 0.1 nm 的一维箱中,试估计其动量(及速度)的不确定范围。

**18**. 试以一维势箱运动为模型,讨论己三烯的 $\pi$ 电子成键。

**19**. 一维势箱的长度由 $L$ 变为 $L/m$ $(m=2,3,4,\cdots)$ 时,箱中粒子的能级和波函数会发生什么变化?

**20**. 请用分离变数方法将三维势箱中粒子的波动方程约化为三个一维势箱中的方程。

**21**. 请给出三维立方势箱 $(a=b=c)$ 中粒子最低的五个能级的量子态和简并度。

**22**. 一个氧分子在边长为 0.05 m 的立方容器中移动,最低两能级间的差是多少?当平均动能等于 $kT$ $(T=300\ \mathrm{K})$ 时,对应状态的 $n=(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2}$ 估计是多少?

# 第二章　原　　子

在前一章中，我们叙述了量子理论的形成背景及以波动方程为主体的推理系统，展示了箱中自由粒子运动的结果。从现在开始，我们将进入原子、分子领域。本章讨论原子，首先是氢原子，然后是氦原子以及其他多电子原子。

由一个电子绕着质子运动组成的氢原子，它的结构描述和性能解释是量子力学取得成功的标志之一，也是相关学科如量子化学获得显著进展的重要基础。早在 1885 年，Balmer 准确地将氢原子光谱中可见区谱线的频率总结成公式

$$\tilde{\nu} = R_y\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad R_y = 109.677\ \mathrm{cm}^{-1} \tag{2-1}$$

式中 $n_1 = 2$，$n_2$ 为大于 2 的整数，称 Balmer 线系。20 世纪初，相继发现了其他线系；$n_1 = 1$（紫外区），$n_1 = 3, 4$（红外区），$n_1 = 5$（远红外区）。其中隐含的"定态"规则不是经典理论能够解释的。虽然，Bohr 在 1913 年根据 Rutherford 的原子核模型和 Planck 的量子假说，推导出氢原子的能级公式，但存在缺陷，不能推广。1926 年 Schrödinger 根据波动方程推导出氢原子的能级和波函数具有普遍意义，开创了崭新局面。

## §2.1　氢　原　子

### 2.1.1　波动方程

氢原子是由一个电子和一个质子借库仑吸引作用而形成。设电子与质子的距离为 $r$，势能为 $-e^2/r$。若推广于类氢原子，如 $He^+$，$Li^{2+}$ 等，则势能为 $-Ze^2/r$，$Z$ 代表原子序数。由于质子的质量是电子质量的 1840 倍，可作如下简化，设质子不动位于质心并被选作原点，电子的直角坐标为 $x, y, z$，球坐标为 $r, \theta, \varphi$。于是，电子的波动方程成为

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0 \tag{2-2}$$

事实上，质心并不恰好与质子重合，经过修正，(2－2)式形式不变，仅是将电子质量 $m$ 代之以折合质量 $\mu$，其定义为

$$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m}+\frac{1}{M} \quad 或 \quad \mu=\frac{mM}{m+M} \tag{2-3}$$

式中，$M$ 是质子的质量。

如果在直角坐标下求(2－2)式的解，则因 $r=(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$ 的存在，造成困难。若改用球坐标，则(2－2)式显得简单，但需将 Laplace 算符用球坐标表示之。有数种方法可用来推导 $\nabla^2$，附录 2.1 给出了一种标准方法。在球坐标下有

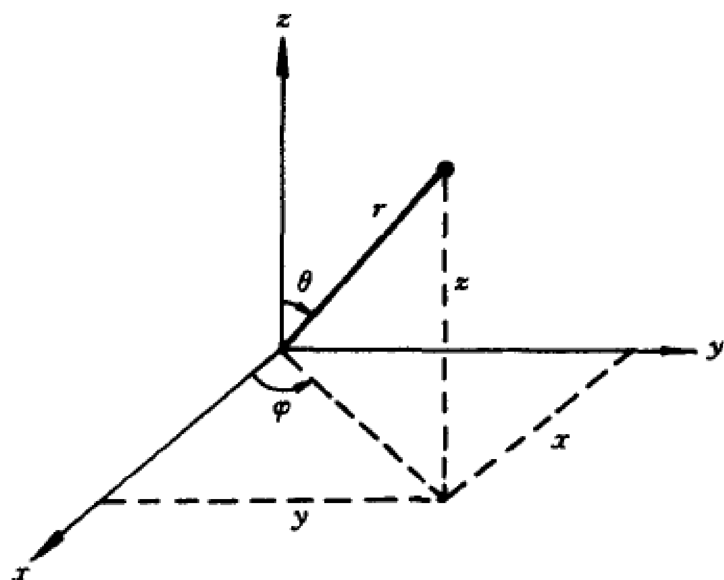



图 2.1 氢原子坐标系

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \tag{2-4}$$

于是，波动方程为

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{r}+E\right)\psi=0 \tag{2-5}$$

(2－5)式的求解可以采用分离变数法，即设想波函数 $\psi$ 可写成径向函数 $R(r)$ 和角函数 $Y(\theta,\varphi)$ 的乘积

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{2-6}$$

代入(2－5)式，并除以 $\psi$，可使波动方程取下式

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{r}+E\right)=-\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}$$

鉴于上式左端仅是 $r$ 的函数，右边仅是 $\theta,\varphi$ 的函数；同时 $r,\theta,\varphi$ 是独立变量，说明两边必等于一个与 $r,\theta,\varphi$ 无关的常数，以 $\beta$ 代表之。于是(2－5)式分解成下列两个子方程

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\beta Y=0 \tag{2-7}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{r}+E\right)-\frac{\beta}{r^2}\right\}R=0 \qquad (2-8)$$

注意 $R=R(r)$，故在(2-8)式中，只需用微分符号。下面分别讨论它们的解。

### 2.1.2 角函数

(1) 球谐函数

$Y=Y_{lm}(\theta,\varphi)$称为角函数。根据波函数的"品优"要求，$Y_{lm}(\theta,\varphi)$必须在整个变量区间($\theta=0\sim\pi,\varphi=0\sim2\pi$)连续、单值、有限。连续保证 $r$ 可微，单值赋予边界条件，当$(\theta,\varphi)$换成$(\theta+\pi,\varphi+2\pi)$后，$Y$ 保持不变，同时 $Y$ 只能是有限函数。只有当 $\beta=l(l+1)$，以两个整数序列 $l,m$ 表征的函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$，才是"品优"的解，即

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$l=0,1,2,\cdots \qquad (2-9)$$

$$-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{lm}(\theta,\varphi)=mY_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$m=l,l-1,l-2,\cdots,-l+1,-l \qquad (2-10)$$

这种解出现在 $E_p=E_p(r)$的球对称势的经典与量子问题之中，而与 $E_p(r)$的具体形式无关。$Y_{lm}(\theta,\varphi)$称为球谐函数。(2-9)与(2-10)式符合本征方程的定义：$Af=af$，$Bf=bf$，其中

$$A=-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]=-\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \qquad (2-11)$$

$$B=-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (2-12)$$

乃是与角动量有关的算符，$Y_{lm}(\theta,\varphi)=f$ 是两算符的共同本征函数，$l,m$ 分别称为角量子数和磁量子数，对应于 $l,m$ 可取 $2l+1$ 个不同值。

氢原子只有一个电子，波函数简称轨道(函)。$Y_{lm}(\theta,\varphi)$是轨函的角部分。出于历史原因，既可用 $l=0,1,2,3,4,\cdots$来表征原子轨道，也可采用 $s,p,d,f,g,\cdots$等光谱学符号。最重要的球谐函数是 $l\leqslant3$ 的各个成员，列于表 2.1 中。

表 2.1 $l\leqslant 3$ 的球谐函数

| | |
|---|---|
| $Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | $Y_{33}=\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{i3\varphi}$ |
| $Y_{11}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}$ | $Y_{32}=\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{i2\varphi}$ |
| $Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$ | $Y_{31}=\sqrt{\frac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta e^{i\varphi}$ |
| $Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}$ | $Y_{30}=\sqrt{\frac{63}{16\pi}}(\frac{5}{3}\cos^3\theta-\cos\theta)$ |
| $Y_{22}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{i2\varphi}$ | $Y_{3-1}=\sqrt{\frac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta e^{-i\varphi}$ |
| $Y_{21}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi}$ | $Y_{3-2}=\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{-i2\varphi}$ |
| $Y_{20}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$ | $Y_{3-3}=\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{-i3\varphi}$ |
| $Y_{2-1}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi}$ | |
| $Y_{2-2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-i2\varphi}$ | |

容易检验表中每一个函数都满足(2-9)和(2-10)式，例如 $Y_{22}\approx\sin^2\theta e^{i2\varphi}$ 代人(2-9)式的左端有

$$
\begin{aligned}
&-\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right](\sin^2\theta e^{i2\varphi})\\
&=-\{2(\cos^2\theta-\sin^2\theta)+2\cos^2\theta-4\}e^{i2\varphi}\\
&=(2\cdot3)(\sin^2\theta e^{i2\varphi})
\end{aligned}
$$

同理可验证 $Y_{22}$满足(2-10)式：$-i\frac{\partial Y_{22}}{\partial\varphi}=2Y_{22}$。

若不考虑归一化常数，表 2.1 所列函数可归纳出 $Y_{ll}$的一般形式

$$
Y_{ll}\approx\sin^l\theta e^{il\varphi} \tag{2-13}
$$

经过算符 $e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}-i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$的作用，就会产生 $m=l-1$ 的球谐函数，如

$$
\begin{aligned}
e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}-i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)Y_{22}&=e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}-i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\sin^2\theta e^{i2\varphi}\\
&=4\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi}\approx Y_{21}
\end{aligned}
$$

因此，未归一化的球谐函数可通过这种方式产生，一般性结果是

$$Y_{lm} \approx \left\{ e^{-i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\}^{l-m} \sin^l\theta e^{il\varphi} \qquad (2-14)$$

(2) 原子轨道角函数

注意量子数 $m$ 是以整数出现在复指数函数中,当 $m \neq 0$ 时,都是复函数,不能在实空间中给出其图象。由(2-9)式看出,取具有相同 $l$ 值的球谐函数的任意线性组合,得到的函数仍然是(2-9)式的解,从而也是波动方程(2-5)式的解。于是,利用已知的公式 $\cos\varphi = \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$ 及 $\sin\varphi = \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$,可将复数球谐函数变成实的,作为原子轨道的角函数。例如

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$$

如表 2.2 所示。这些角函数乘以对应的径向函数 $R(r)$,就得到了完整的原子轨函 $\psi(r, \theta, \varphi)$。

**表 2.2 原子轨道角函数**

| $l$ | | $l$ | |
|---|---|---|---|
| 0 | $s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | 3 | $f_{z^3} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$ |
| 1 | $p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$ | | $f_{xz^2} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{42}{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\cos\varphi$ |
| | $p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$ | | $f_{yz^2} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{42}{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\sin\varphi$ |
| | $p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$ | | $f_{xyz} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\sin2\varphi$ |
| 2 | $d_{z^2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$ | | $f_{z(x^2-y^2)} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\cos2\varphi$ |
| | $d_{xz} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin2\theta\cos\varphi$ | | $f_{x(x^2-3y^2)} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{70}{\pi}}\sin^3\theta\cos3\varphi$ |
| | $d_{yz} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin2\theta\sin\varphi$ | | $f_{y(3x^2-y^2)} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{70}{\pi}}\sin^3\theta\sin3\varphi$ |
| | $d_{x^2-y^2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\cos2\varphi$ | | |
| | $d_{xy} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\sin2\varphi$ | | |

(3) 几何性质

$l=0$ 的轨道称 $s$ 轨道,它与角度无关,为各向同性,同时也不存在角节

面。在半径一定的圆上,轨函 $s$ 为常数,三维轨迹是一个球面,图 2.2 给出了 $xz$ 面上的 $s$ 轨道,它是以核为原点的圆。占据 $s$ 轨道的电子对称分布在核的周围。

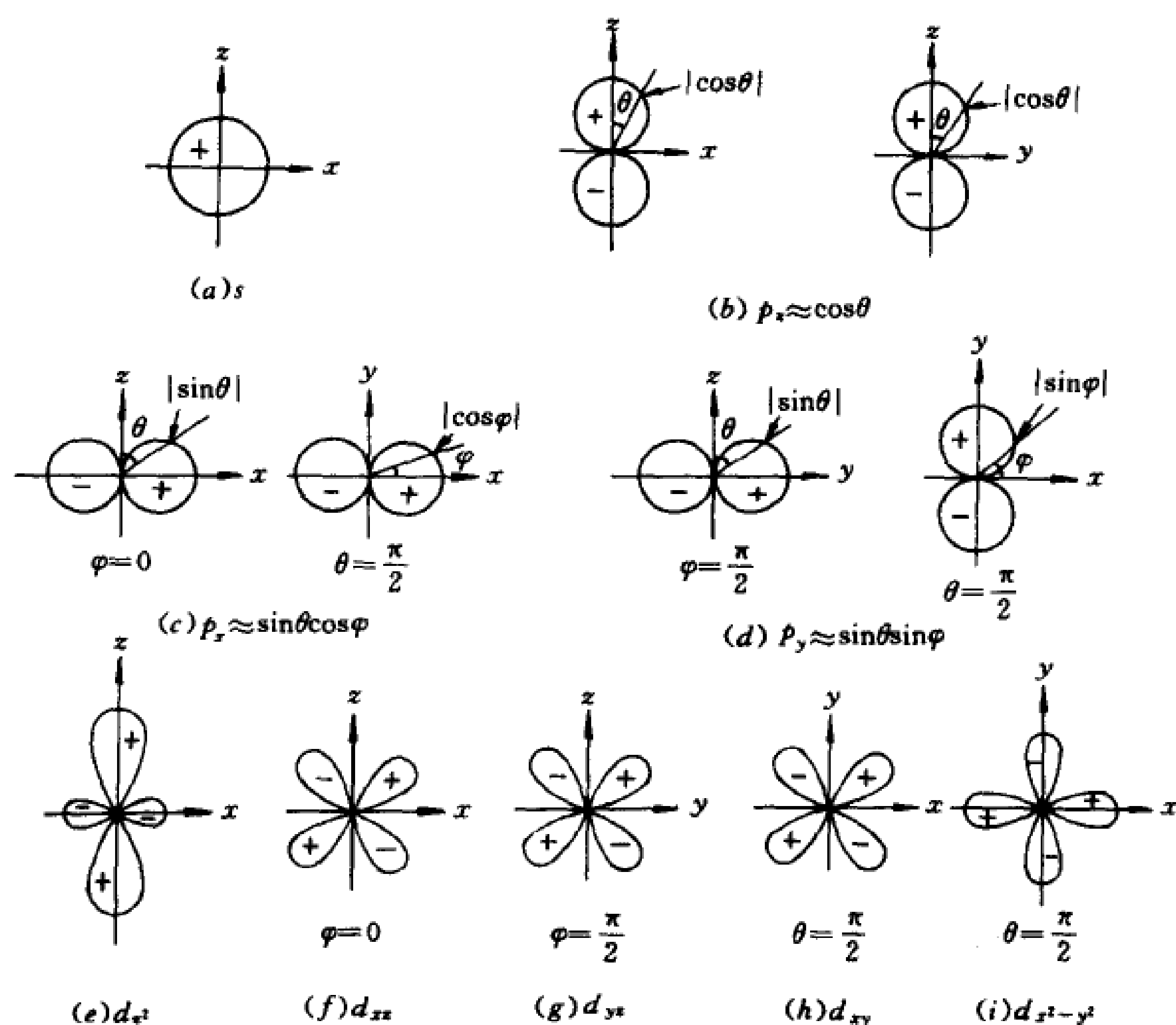



图 2.2 $s,p,d$ 轨道平面图

$l=1$ 的轨道是 $p$ 轨道,它随角度变化,在空间的特定轴——极轴上振幅最大,节面通过原点垂直极轴。显然,$p_x,p_y,p_z$ 的下标标记了极轴;而平面 $yz,xz,xy$ 分别是它们的节面。轨函随着角度的变化由沿极轴的两个相切圆形叶瓣所描述,节面两侧圆瓣取值反号。连接原点和叶瓣面上任何一点$(\theta,\varphi)$的弦长,表征 $p$ 轨函在此特定方向上的相对值。图 2.2 中的$(b)$,$(c)$,$(d)$以平面图示给出了三个 $p$ 轨函的极轴、节面和弦长。

$l=2$ 的轨道为 $d$ 轨道,有五个,它们随角度的变化比 $p$ 轨道复杂,分别有两个节面。$d_{z^2}$节面由$(3\cos^2\theta-1)=0$,$\cos\theta=\pm\dfrac{1}{\sqrt{3}}$确定为 $\theta=54°45'$及 $125°15'$两个锥形面;沿 $z$ 轴是两个数值大的正叶瓣;而在 $xy$ 平面附近出现轮胎形的小负叶瓣,$xz$ 及$yz$ 平面上有两个极轴(图2.2$(e)$)。$d_{xz}$和$d_{yz}$的

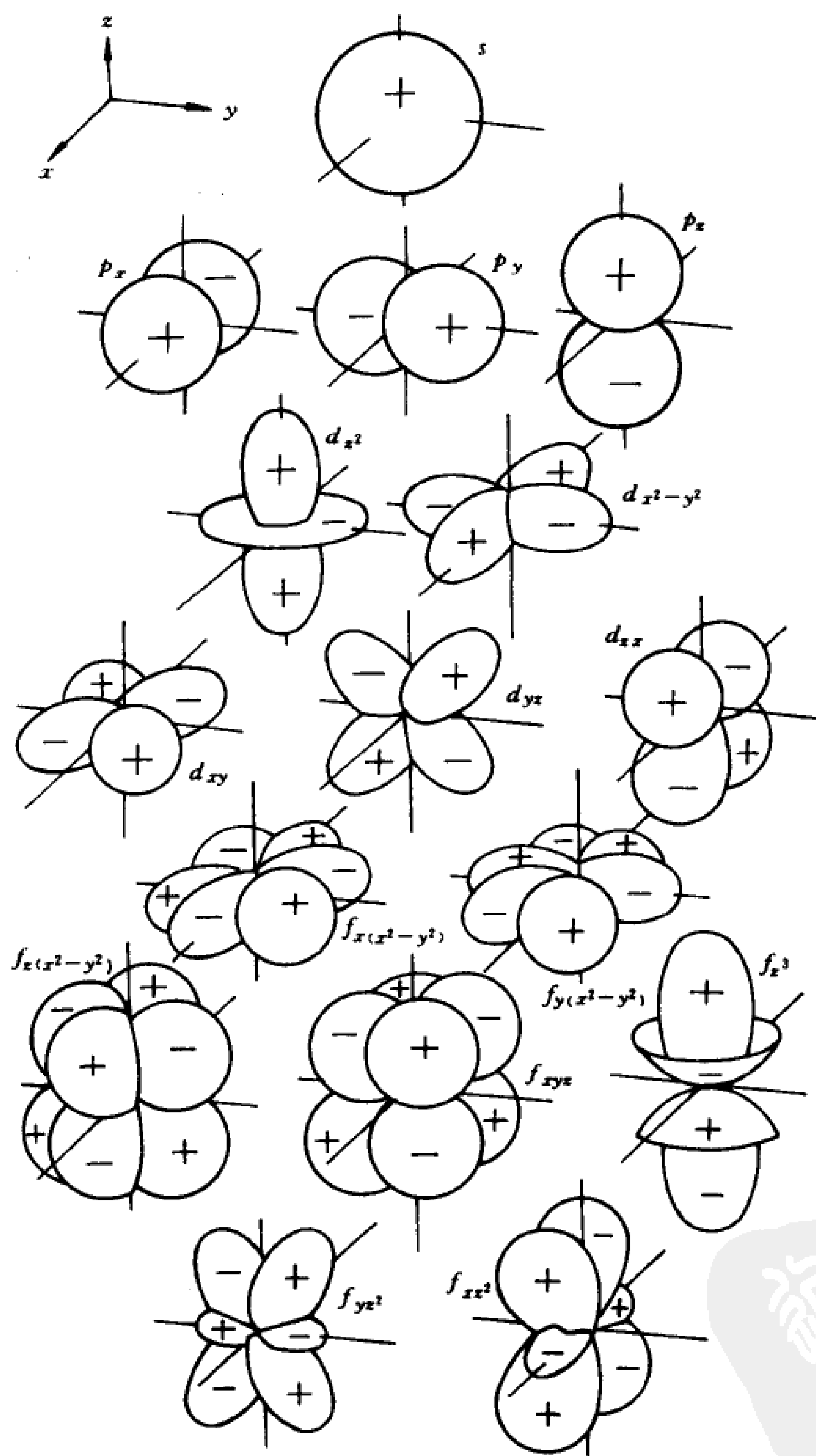



图 2.3 $s,p,d,f$ 轨道三维图形

两个节面出现于 $\theta=0°$ 及 90°，分别垂直于 $xz$ 及 $yz$ 平面，四个叶瓣在节面之间，符号交替改变，图 2.2($f$)，($g$)分别给出 $xz$ 及 $yz$ 平面图。$d_{xy}$ 与 $d_{x^2-y^2}$的几何形状和 $d_{xz}$，$d_{yz}$ 相似，仅仅是方位（极轴和节面）不同，平面图

见图 2.2($h$),($i$)。

原子轨道的更完整图象是三维空间中的立体图形,除 $s$ 轨道外,都是各向异性的,这种图形为考虑分子中轨道间的相互作用和价键的方向性,提供直觉的思维根据,值得借鉴和熟悉。图 2.3 给出 $s,p,d,f$ 16 个轨道三维图形。

还应该提到,由于概率密度等于波函数的平方,各轨函的平方模的图形也是大家感兴趣的。易知 $|\psi|^2$ 与 $\psi$ 的节面和极轴相同,但叶瓣是正的,除此以外,可以想见,原子轨函平方模和原子轨函的几何图形轮廓是类似的。

### 2.1.3 角动量

在经典力学中,空间的各向同性使封闭体系的角动量守恒。根据经典力学原理,粒子的角动量在直角坐标系中的三个分量的表示式是

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \tag{2-15}$$

在量子力学中,由于动量是算符,通过(1-36)式,便得到三个角动量分量的算符表示式

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ L_y &= -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ L_z &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned} \tag{2-16}$$

当讨论原子中的电子运动时,人们愿意采用球坐标。附录 2.1 通过坐标变换,给出了球坐标下的角动量分量算符及总角动量平方算符的表示式。这里只引用 $L_z$ 及 $L^2$

$$L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{2-17}$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \tag{2-18}$$

对比(2-9)及(2-10)式,便有

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm} \tag{2-19}$$

$$L_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm} \tag{2-20}$$

即球谐函数——氢原子轨道角函数乃是总角动量平方算符与总角动量 $z$ 分量算符的本征态,本征值分别为 $l(l+1)\hbar^2$ 及 $m\hbar^2$。由于 $l$ 为正整数,$m$ 取 $-l$ 至 $l$ 的 $2l+1$ 个分立整数值,表明角动量 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 在空间的取向——与 $z$ 轴的夹角 $\theta$ 的分布值是一定的。例如,对 $l=1$ 的三个复 $p$ 轨道,$m=0$ 对应于 $\theta=\frac{\pi}{2}$,$m=\pm1$ 对应于 $\cos\theta=\pm\frac{1}{\sqrt{2}}$,前者为 $xy$ 平面,后两者是两个绕 $z$ 轴的锥面。这种空间量子化的图象示于图 2.4(a);同理,$l=2$ 的空间量子化示于(b)。

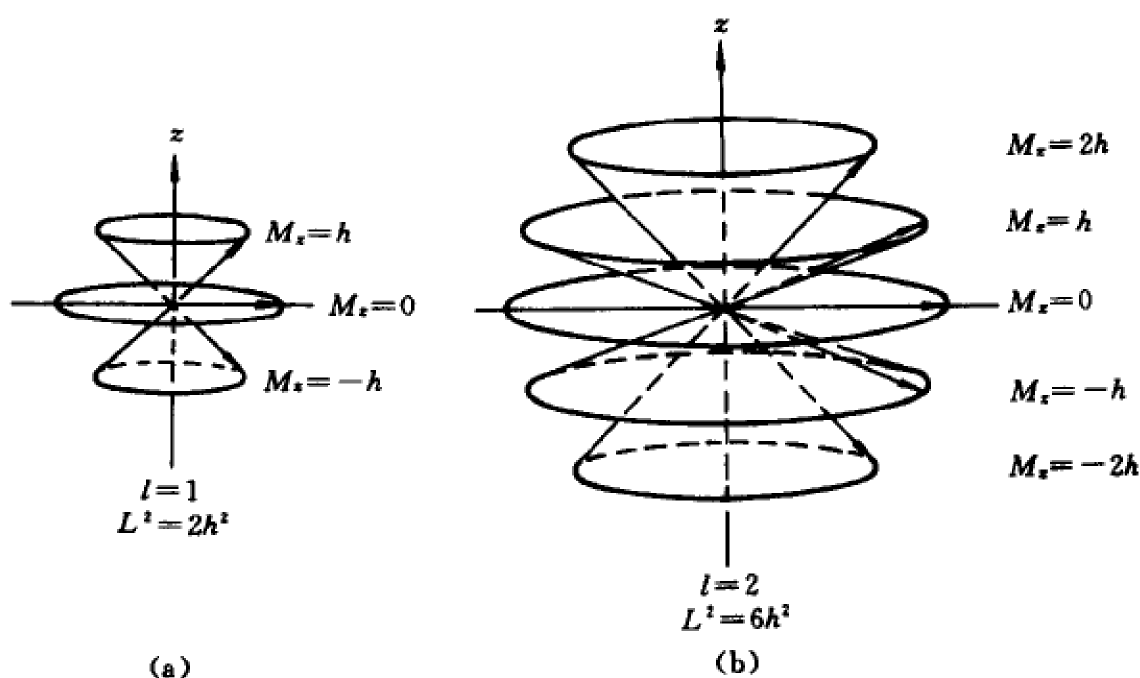



图 2.4 $l=1,2$ 时的空间量子化

空间量子化的存在已被实验证实。1896 年,Zeeman 在量子理论出现之前研究了原子光谱线在磁场下的分裂现象;后来证明了它来源于运动电子的磁偶矩与磁场的相互作用,使电子能量增加一个数量,若磁场方向选作 $z$ 轴,则能量增加值为

$$\Delta E = m\mu_B B \quad (2-21)$$

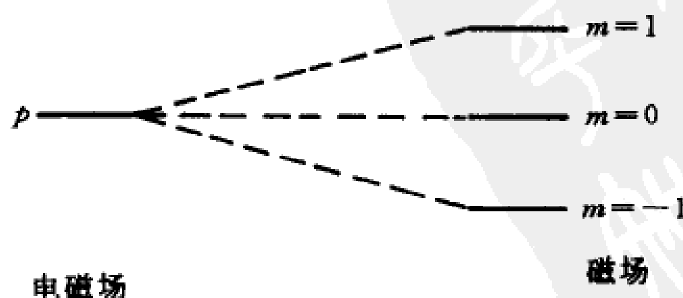



图 2.5 $p$ 原子轨道在磁场中的分裂

与量子数 $m$ 有关。(2-21)式中 $B$ 为磁感强度,$\mu_B=e\hbar/(2m_ec)$($m_e$ 代表电子质量以区别于量子数 $m$);$\mu_B$ 的数值是 $9.2740\times10^{-24}\,J\cdot T^{-1}$。(2-21)式说明在磁场下,三个 $p$

轨道能量互不相同,光谱上将被观察出三条线(图 2.5),故 $m$ 称为磁量子数。

### 2.1.4 径向函数

现在,我们回过头来讨论波函数的径向部分,由(2-8)式求解确定。除已知 $\beta=l(l+1)$ 外,还需考虑边界条件 $\lim_{r\to\infty}R(r)=0$,这是因为电子受原子核的吸引而被束缚。(2-8)式的解形式如下

$$R_{nl}(\rho)=\rho^{l}L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2} \tag{2-22}$$

式中

$$\rho=\frac{2Zr}{na_0} \tag{2-23}$$

$$a_0=\frac{\hbar^2}{me^2} \tag{2-24}$$

$a_0$ 是 Bohr 半径。$n$ 取正整数,称主量子数,与 $l$ 存在下列关系

$$n\geqslant l+1 \tag{2-25}$$

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 是联属 Laguerre 多项式,是以下微分方程的解

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2L}{\mathrm{d}\rho^2}+(2l+2-\rho)\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}\rho}+(n-l-1)L=0 \tag{2-26}$$

限制条件(2-25)式表明,若 $n=1$,$l$ 只能为 0;$n=2$,$l$ 可取 0 或 1;$n=3$,$l=0,1$ 或 2;$n=4$,$l=0,1,2$ 或 3。于是,这些原子轨道可用它们的主量子数和光谱符号依次标记之:$1s,2s,2p,3s,3p,3d,4s,4p,4d,4f,\cdots$,并将属于主量子数 $n=1,2,3,4,\cdots$ 的轨道组划为 $K$ 层,$L$ 层,$M$ 层,$N$ 层

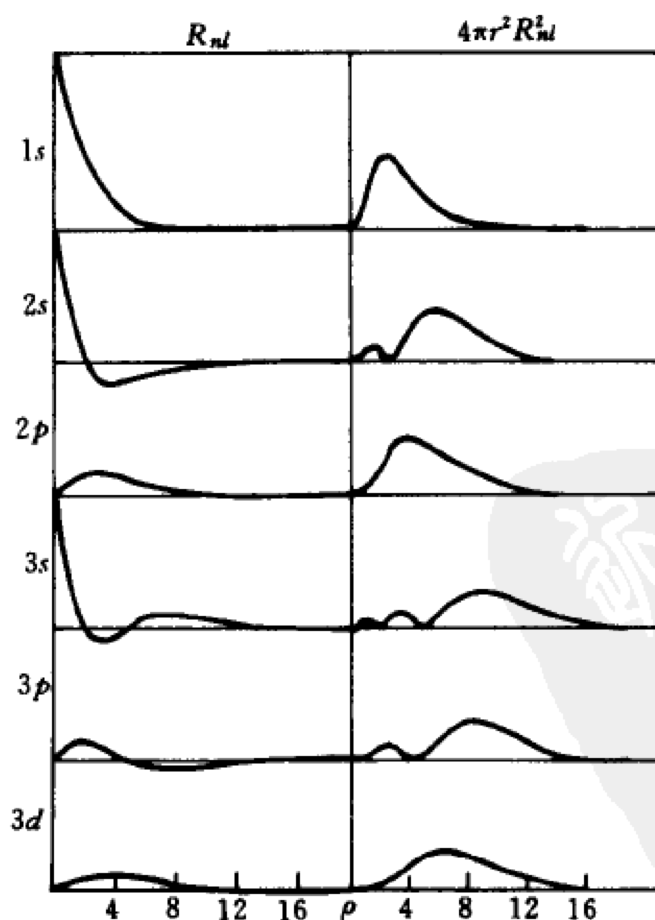



图 2.6 氢原子轨道的径向波函数和概率密度

等等。表 2.3 列出了 $n \leqslant 4$ 的类氢原子的原子轨道径向函数 $R_{nl}(\rho)$。它们也存在节面,数目为 $n-l-1$ 个;例如 $ns$ 有 $n-1$ 个径节面:2$s$ 有 1 个,3$s$ 有两个,4$s$ 有三个等等。$ns$ 径向函数在核附近数值最大,但 $np$ 及 $nd$ 在 $r=0$ 处均为 0。随着主量子数的增大,$R_{nl}$ 随 $r$ 的衰减变慢。对于径向概率密度,更具有应用意义的是指两个同心球面之间的区域而言的,即 $4\pi r^2 \rightarrow 4\pi r^2 \mathrm{d}r$ 的概率密度 $4\pi r^2 R_{nl}^2$。图 2.6 绘出 $R_{nl}$ 及 $4\pi r^2 R_{nl}^2$ 与 $\rho=\left(\frac{2}{na_0}\right)r$ 的变化曲线。当 $\rho>0$,$R_{nl}=0$ 及 $4\pi r^2 R_{nl}^2=0$ 的点代表径向节面。

表 2.3 类氢原子轨道径向函数 $R_{nl}(\rho)$

| $nl$ | | $nl$ | |
|---|---|---|---|
| 10 | $2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\rho/2}$ | 40 | $\frac{1}{96}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(24-36\rho+12\rho^2-\rho^3)\mathrm{e}^{-\rho/2}$ |
| 20 | $\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2}$ | 41 | $\frac{1}{32\sqrt{15}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(20-10\rho+\rho^2)\rho\mathrm{e}^{-\rho/2}$ |
| 21 | $\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho\mathrm{e}^{-\rho/2}$ | 42 | $\frac{1}{96\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-\rho)\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/2}$ |
| 30 | $\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)\mathrm{e}^{-\rho/2}$ | 43 | $\frac{1}{96\sqrt{35}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^3\mathrm{e}^{-\rho/2}$ |
| 31 | $\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\rho)\rho\mathrm{e}^{-\rho/2}$ | | |
| 32 | $\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/2}$ | | |

### 2.1.5 能级和波函数

随着径向函数的确定,(2-8)式中的 $E$ 也被确定,对于类氢原子,有

$$E_n=-\frac{1}{2n^2}\left(\frac{Z^2e^2}{a_0}\right) \tag{2-27}$$

式中 $Z=1$ 代表氢原子的能级,它仅取决于主量子数 $n$,意味着简并度的存在。

总结前面对波函数的讨论可以看出,氢原子的态要由三个量子数确定:$\psi=\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r,\theta)Y_{lm}(\theta,\varphi)$;$n$,$l$ 及 $m$ 的允许值是

$$\begin{aligned} &n=1,2,3,4,\cdots \\ &l=0,1,2,\cdots,n-1 \\ &m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \end{aligned} \tag{2-28}$$

$n$ 确定能量——(2－27)式，$l$ 确定总角动量平方值——(2－19)式，$m$ 确定角动量 $z$ 分量——(2－20)式。$l$ 和 $m$ 不同但 $n$ 相同的态是简并的。(2－28)式表明，对于一个 $n$，$l$ 可取 $n$ 个分立值；对于每一个 $l$，$m$ 又可取 $(2l+1)$ 个不同值，所对应的态的能量均相等，这样的态合计为简并度 $g$，结果如下

$$g=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+5+\cdots+(2n-1)=\frac{1}{2}\{1+(2n-1)\}\cdot n=n^2 \tag{2-29}$$

于是，除基态($n=1$)以外，激发态($n\geqslant 2$)都是简并的，简并度分别等于 4，9，16，…。图 2.7 给出了由(2－27)式确定的能级图。基态能量等于 13.6 eV。

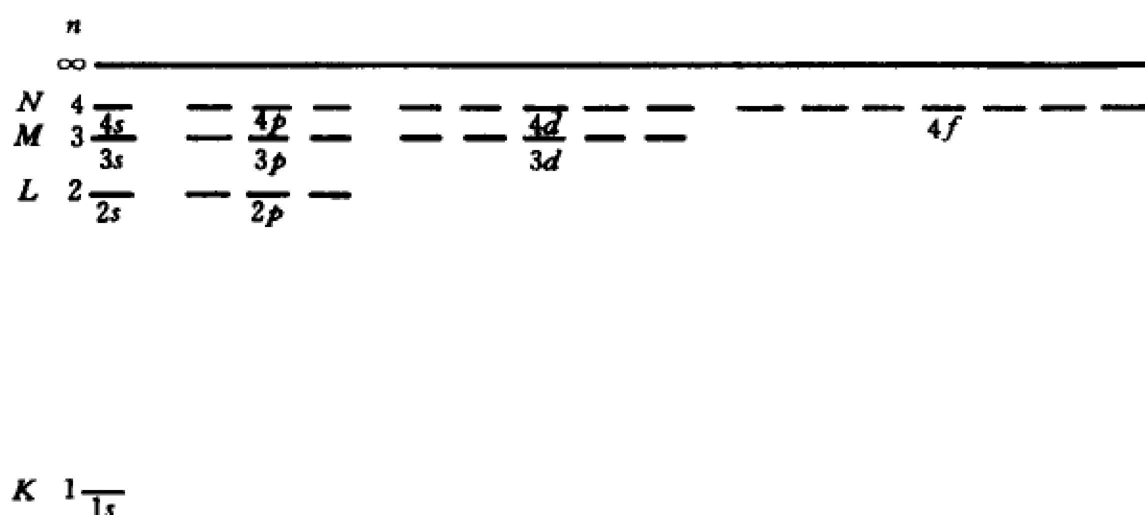



图 2.7 氢原子的能级图

在电磁辐射作用下，电子由主量子数为 $n_1$ 的能级跃迁到 $n_2$ 的能级，或由 $n_2$ 回复到 $n_1$，必定伴随光的吸收或发射以维持能量守恒，根据(2－27)式，有

$$E_{n_1}-E_{n_2}=\frac{Z^2e^2}{2a_0}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)=hc\,\tilde{\nu} \tag{2-30}$$

与 Balmer 经验公式(2－1)式准确一致。通过比较，得到 Rydberg 常数的理论表达式为

$$R_y=\frac{Z^2e^2}{2a_0hc} \tag{2-31}$$

对于氢原子，$Z=1$；$a_0$ 中的质量可采用 $m$ 或 $\mu$，给出两种形式的 $R_y$

$$R_y(\infty)=\frac{me^4}{2hc\,\hbar^2},\ R_y(\mathrm{H})=\frac{\mu e^4}{2hc\,\hbar^2}\quad (Z=1) \tag{2-32}$$

综合本节的讨论，在表 2.1—表 2.3 及(2-27)等式的基础上，可整理出更完整的类氢原子能级及原子轨道表格，供使用时参考查阅。表 2.4 列出了 $n\leqslant 3$ 的实函数原子轨道；其中，当 $m\neq 0$ 时，函数 $\varphi$ 部分为 $\cos m\varphi$ 及 $\sin m\varphi$，它们是量子数为 $\pm m$ 的组合函数，既不属于 $+m$，也不属于 $-m$，只能用其绝对值 $|m|$ 一起表征，分别置入表中的 $|m|$ 列予以注明。

**表 2.4 类氢原子的能级和轨道($n\leqslant 3$)**

| $n$ | $l$ | $\|m\|$ | 光谱符号 | $E_n/\frac{Z^2e^2}{2a_0}$ | $g$ | $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | $1s$ | $-1$ | 1 | $N_1 e^{-Zr/a_0}$ |
| 2 | 0 | 0 | $2s$ | $-\frac{1}{4}$ | 4 | $N_2\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$ |
| 2 | 1 | 0 | $2p_z$ | | | $N_2 e^{-\frac{Zr}{2a_0}}\cos\theta$ |
| 2 | 1 | 1,cos | $2p_x$ | | | $N_2 e^{-\frac{Zr}{2a_0}}\sin\theta\cos\varphi$ |
| 2 | 1 | 1,sin | $2p_y$ | | | $N_2 e^{-\frac{Zr}{2a_0}}\sin\theta\sin\varphi$ |
| 3 | 0 | 0 | $3s$ | $-\frac{1}{9}$ | 9 | $N_3\left[27-18\left(\frac{Zr}{a_0}\right)+2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$ |
| 3 | 1 | 0 | $3p_z$ | | | $N_3\sqrt{6}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\cos\theta$ |
| 3 | 1 | 1,cos | $3p_x$ | | | $N_3\sqrt{6}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin\theta\cos\varphi$ |
| 3 | 1 | 1,sin | $3p_y$ | | | $N_3\sqrt{6}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin\theta\sin\varphi$ |
| 3 | 2 | 0 | $3d_{z^2}$ | | | $N_3\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\frac{1}{\sqrt{3}}(3\cos^2\theta-1)$ |
| 3 | 2 | 1,cos | $3d_{xz}$ | | | $N_3\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin 2\theta\cos\varphi$ |
| 3 | 2 | 1,sin | $3d_{yz}$ | | | $N_3\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin 2\theta\sin\varphi$ |
| 3 | 2 | 2,cos | $3d_{x^2-y^2}$ | | | $N_3\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$ |
| 3 | 2 | 2,sin | $3d_{xy}$ | | | $N_3\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$ |

$N_1=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(Z/a_0)^{3/2},\ N_2=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(Z/a_0)^{3/2},\ N_3=\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}(Z/a_0)^{3/2}$

# §2.2 氦 原 子

### 2.2.1 原子单位

在 cgs 制中，长度采用厘米(cm)，也采用米(m)，埃($1\text{Å}=10^{-10}\text{m}=100$ pm)；质量为克或千克(kg)；时间以秒(s)计；电荷为静电单位；能量采用千

焦(kJ)或电子伏特(eV)等。倘若把质量表为电子质量的倍数,即取电子质量为1;电荷表为质子电荷的倍数;长度以 Bohr 半径($a_0$)为单位;能量取 $e^2/a_0=27.21$ eV,称1 Hartree;则波动方程的形式得到简化,许多常数消失了。例如,(2-2)式变成

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi-\frac{Z}{r}\psi=E\psi \qquad (2-33)$$

说明在原子坐标下,写波动方程不仅电子质量及电荷当作1,$\hbar$ 也当作1,$c$(光速)也当作1。由此计算出的各种物理性质的数值可通过质量、长度、电荷及能量的单位变换,重新转换为常用单位,见表2.5。

表 2.5 原子单位(u)

| 量 | | 值 |
|---|---|---|
| 质量 | $m_e$ | $9.109\times10^{-31}$ kg |
| 长度 | $a_0$ | $5.292\times10^{-11}$ m |
| 电荷 | $e$ | $1.602\times10^{-19}$ C |
| 能量 | $e^2/a_0$ | 27.21 eV;2625 kJ/mol |
| 速度 | $c$ | $2.998\times10^8$ m/s |

### 2.2.2 轨道近似法

氦原子有两个电子,在原子单位下,波动方程可写为

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\frac{Z}{r_1}-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right]\psi=E\psi \qquad (2-34)$$

其中第一项是两个电子动能——$-\frac{1}{2}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)$;$-Z(1/r_1+1/r_2)$代表核($Z=2$)对两个电子的库仑吸引势。$1/r_{12}$是两个电子间的排斥势。当选择球坐标时,$\nabla_1^2$和$\nabla_2^2$形式上与(2-4)式一样,其中,$(r_1,\theta_1,\varphi_1)$及$(r_2,\theta_2,\varphi_2)$分别代表电子1与电子2的坐标(图2.8)。波函数与6个变量有关

$$\psi=\psi(r_1,\theta_1,\varphi_1;r_2,\theta_2,\varphi_2) \qquad (2-35)$$

与氢原子波动方程(2-2)式比较,氦原子方程(2-34)式难解的根源是排斥势$1/r_{12}$的存在。虽然,一系列近似计算和近期发展的"超球坐标法"[①]对氦

① 邓从豪,张瑞勤.氦原子基态的 Schrödinger 方程的严格解.科学通报,1993,38(2):323~325

原子的能量和波函数可按任意精度要求去获得。但是,数学处理过程是复杂的,不易简洁地表述。本书着重简单的近似方法,了解氦原子解的最重要的定性概貌。

如果忽略两电子的排斥势。则(2-34)式简化为下列形式

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{2}{r_1}\right)\psi+\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{2}{r_2}\right)\psi=E\psi \qquad (2-36)$$

经过分离变量处理,即令 $\psi=\psi_1(r_1,\theta_1,\varphi_1)\psi_2(r_2,\theta_2,\varphi_2)$,简记为

$$\psi(1,2)=\psi_1(1)\psi_2(2) \qquad (2-37)$$

这里 $\psi_1(1)$代表电子 1 的态——轨道,$\psi_2(2)$代表电子 2 的轨道;代入(2-36)式并除以 $\psi_1\psi_2$ 后,有

$$\frac{1}{\psi_1}\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{2}{r_1}\right)\psi_1+\frac{1}{\psi_2}\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{2}{r_2}\right)\psi_2=E$$

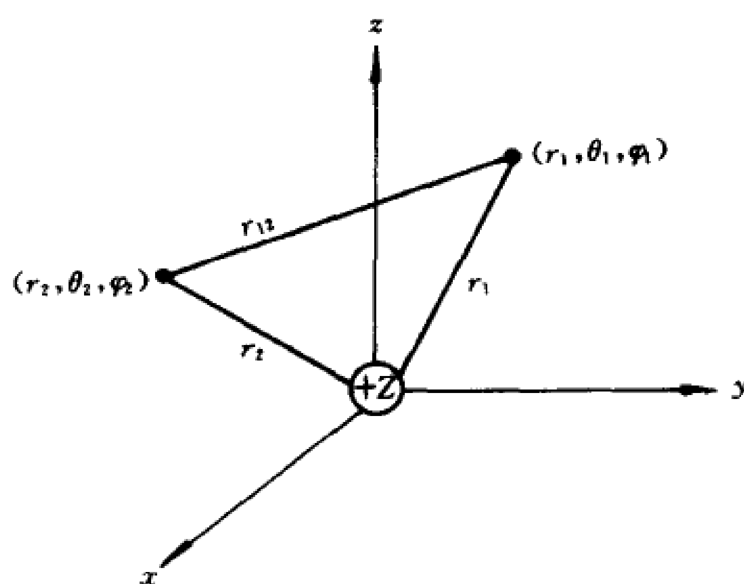



图 2.8 氦原子中的坐标

由于左边的两项分别只与电子 1 及电子 2 有关,它们互相独立,只能等于常数 $E_1$ 及 $E_2(E_1+E_2=E)$,从而简化为两个氢原子方程

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{2}{r_1}\right)\psi_1=E_1\psi_1, \quad \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{2}{r_2}\right)\psi_2=E_2\psi_2 \qquad (2-38)$$

其中,$E_1$ 与 $E_2$ 可根据(2-27)式计算。对于氦原子的能量最低态——基态,两个电子均为 1$s$ 态($n_1=n_2=1$);则,$E_1=E_2=-4\times13.6$ eV $=-54.4$ eV,总能量 $E=E_1+E_2=-108.8$ eV,与实验值 $-79.0$ eV 有一定差距,波函数中的 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 组分是类氢原子($Z=2$)的 1$s$ 轨函,原子单位下为

$$\psi_1(1)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(2)^{3/2}\mathrm{e}^{-2r_1}$$

$$\psi_2(2)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(2)^{3/2}\mathrm{e}^{-2r_2} \qquad (2-39)$$

### 2.2.3 屏蔽效应

对氦原子完全忽略排斥势的处理，使能量计算值明显地偏离实验值，若采取下列近似

$$\frac{1}{r_{12}}=\frac{\sigma}{r_1}+\frac{\sigma}{r_2} \tag{2-40}$$

$\sigma$ 为一常数，则波动方程为

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{(2-\sigma)}{r_1}\right)\psi+\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{(2-\sigma)}{r_2}\right)\psi=E\psi \tag{2-41}$$

经过相同的变量分离，将(2－37)式代入(2－41)式，则得到类似于(2－38)式的结果

$$\begin{aligned}\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{(2-\sigma)}{r_1}\right]\psi_1&=E_1\psi_1\\ \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{(2-\sigma)}{r_2}\right]\psi_2&=E_2\psi_2\end{aligned} \tag{2-42}$$

这意味着仅有的变化是简化的类氢原子方程中，氦原子的核电荷 $Z=2$ 被 $Z_e=2-\sigma$ 代替；相当于一个电子对另一个电子产生了电荷屏蔽，减弱了核对任一电子的吸引。这种屏蔽效应随着其余电子离核越近($r_1\gg r_2$)变得越大，当 $r_1\rightarrow\infty$ 时趋于零，导致 $1\leqslant Z_e\leqslant 2$ 或 $0\leqslant\sigma\leqslant 1$。但 $\sigma$ 到底取何值，只能利用实验数据或理论计算去估计。对于电离反应 $He=He^{+}+e^{-}$，从氦原子驱走一个电子的能量(第一电离能)的实验值为 24.6 eV；此能量应相当于 $Z=Z_e$ 的类氢原子的 $1s$ 能量，即

$$-24.6=-Z_e^2\left[\frac{1}{2}\mathrm{u}\right]=-13.6Z_e^2 \tag{2-43}$$

由此估计出 $Z_e=1.34$ 或 $\sigma=0.66$。这等于说，一个电子对另一个电子的屏蔽，相当于 0.66 个核电荷被抵消，它等于全部氦原子核电荷的 33%。

### 2.2.4 排斥势

作为一种近似，(2－37)与(2－39)式相结合给出氦原子基态波函数的初级形式——零级近似波函数。据此，可以由原始波动方程(2－34)式计算近似总能量，即分别在两端乘以$(\psi_1\psi_2)^*$积分。因类氢原子轨函已经归一化，故有

$$E = \int \psi_1^* \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} \right) \psi_1 \mathrm{d}\tau_1 + \int \psi_2^* \left( -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} \right) \psi_2 \mathrm{d}\tau_2$$

$$+ \iint \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2$$

$$= -2^2\left[\frac{1}{2}\mathrm{u}\right] - 2^2\left[\frac{1}{2}\mathrm{u}\right] + \iint \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \qquad (2-44)$$

式中,最后一项代表电子间的排斥能,它的具体计算涉及一些数学技巧,其结果等于(5/4)u。于是,氦原子的基态总能量为

$$E = -\left(2 + 2 - \frac{5}{4}\right)\mathrm{u} = -\frac{11}{4}\mathrm{u} = -74.8\ \mathrm{eV}$$

与实验值(−79.0 eV)比较,有了可观的改进。第一电离能由 $He^+$ 和 He 的能量差计算:$E(He^+) - E(He) = -54.4\ \mathrm{eV} - (-74.8)\ \mathrm{eV} = 20.4\ \mathrm{eV}$,与实验值 24.6 eV 也比较接近。

## §2.3 Pauli 原理

### 2.3.1 自旋

在 2.1.3 中讨论电子角动量时,曾述及运动电子的磁矩与磁场作用,使 $l \neq 0$ 的 $2l+1$ 个原子轨道能量随量子数 $m$ 而不同,简并度消失——Zeeman 效应,证实了角动量的空间量子化。在高分辨率的仪器检测下,磁场中原子光谱存在更细微的分裂;每一条 $m$ 不同的谱线均分裂成两条,即使对 s 态($l=0, m=0$),也观察到了这种分裂。在 1925 年,Goudsmit 与 Uhlenbeck 分析了这一现象,推断电子存在一种与轨道角动量无关的磁矩,它来源于电子的另一种形式的运动——自旋。后来,Dirac 在其单粒子相对论波动方程讨论中,推导出自旋。

自旋是粒子的固有属性(不限于电子),与其自身角动量相关联,人们常把自旋设想为绕粒子固定轴自转,从而产生自旋角动量。但这仅仅是一种方便的虚构,目的是借助轨道角动量的图象去理解自旋及处理与之有关的粒子行为。

于是,粒子的自旋也产生角动量 $S$,它的大小决定于自旋量子数 $s$,自旋角动量的 $z$ 分量 $S_z$ 则由量子数 $m_s$ 决定,即 $S^2$ 取值 $s(s+1)\hbar^2$,$S_z$ 取值 $m_s\hbar$($m_s = -s, -s+1, \cdots, s-1, s$);它们是轨道角动量(2−19)式与(2−

20)式的类比结果。对于电子,已经证实 $s=\frac{1}{2}, m_s=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;所对应的自旋本征函数以 $\alpha$ 和 $\beta$ 表示之,称为自旋向上和自旋向下的态,即

$$
\begin{aligned}
&S^2\alpha=\frac{3}{4}\hbar^2\alpha, S^2\beta=\frac{3}{4}\hbar^2\beta \\
&S_z\alpha=\frac{\hbar}{2}\alpha, S_z\beta=-\frac{\hbar}{2}\beta
\end{aligned} \tag{2-45}
$$

自旋函数 $\alpha=\alpha(\nu), \beta=\beta(\nu)$,其中 $\nu$ 代表自旋坐标,它们满足正交归一化条件

$$
\begin{aligned}
&\int \alpha^*(\nu)\beta(\nu)\mathrm{d}\nu=\int \beta^*(\nu)\alpha(\nu)\mathrm{d}\nu=0 \\
&\int |\alpha(\nu)|^2\mathrm{d}\nu=\int |\beta(\nu)|^2\mathrm{d}\nu=1
\end{aligned} \tag{2-46}
$$

对于氢原子的态,完备的描述需要四个量子数:$n, l, m, m_s$,相应的波函数称为自旋轨道。

$$\psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi,\nu)=\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\sigma_{m_s}(\nu) \tag{2-47}$$

式中,$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 指波函数空间部分,如表 2.4 所列出的,$\sigma_{m_s}(\nu)$ 指自旋分量

$$\sigma_{1/2}(\nu)=\alpha(\nu), \sigma_{-1/2}(\nu)=\beta(\nu) \tag{2-48}$$

还应指出,自旋是一种非经典现象,因 $s$ 取固定值,自旋角动量 $[s(s+1)\hbar^2]^{1/2}$ 在宏观领域($\hbar\approx 0$)将趋于 0 而消失。

### 2.3.2 Pauli 不相容原理

Pauli 不相容原理指出,不可能有一个以上的电子占据一个特定的态。这里态的含义是一组完备的量子数表征,对 $H^-$ 而言,两个电子的四个量子数不能完全相等。若用 $nlm$ 标记原子轨道,则每个轨道仅能容纳两个电子,且必须有相反的自旋。

Pauli 原理是对粒子(不仅仅是电子)的普适论述,产生于多粒子体系中粒子不可区分性的分析论证。对于两个相同的粒子,如两个电子或两个光子,交换它们的位置,体系的可测量性质——力学量平均值不会发生任何改变,意味着粒子的概率密度 $|\psi|^2$ 不因粒子的交换而改变。这一直观的推理可表示为

$$|\psi(2,1)|^2 = |\psi(1,2)|^2 \tag{2-49}$$

从而,有

$$\psi(2,1) = \mp\psi(1,2) \tag{2-50}$$

这表示交换粒子时,波函数只可能改变符号或者不变,除此之外,不可能出现更复杂的情形。属于前一类型者,称为费米子。包括那些自旋量子数为半整数的粒子,如电子、质子、中子及$^{13}C$;后一情形称为玻色子,指自旋量子数取整数的粒子,如光子、$^{12}C$等。Pauli 原理指出,全同粒子体系的波函数 $\psi(1,2,\cdots,n)$,若其中每一数字标明粒子的三个空间坐标和一个自旋坐标,当有一对粒子互换坐标时,费米子体系的波函数必须改变符号,玻色子体系波函数则不变,换言之,费米子体系波函数对粒子交换是反对称的,而玻色子体系为对称的。

对于两电子体系,如氦原子,设 $\psi_1(1)$及 $\psi_2(2)$代表电子 1 占据轨道 $\psi_1$,电子 2 占据轨道 $\psi_2$,下标 1,2 是量子数序列($n_1l_1m_1m_{s_1}$)及($n_2l_2m_2m_{s_2}$)的简写。我们曾以轨道乘积(2-37)式作为氦原子的波函数,因未涉及自旋,不能用来概括 Pauli 原理的要求,为此,必须加入自旋,例如,采用自旋轨道代替轨道。考虑到电子 1 与电子 2 是不可区分的,自旋轨道乘积 $\psi_1(1)\psi_2(2)$与 $\psi_1(2)\psi_2(1)$具有同等意义,符合粒子交换为反对称的波函数应取下列形式

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \tag{2-51}$$

当电子 1 与电子 2 占据同一自旋轨道:$\psi_1(1) = \psi_2(1)$,$\psi_1(2) = \psi_2(2)$;于是,有 $\psi(1,2) = 0$,表明这样的态是不存在的,这也就是 Pauli 不相容原理:一个自旋轨道不可容纳一个以上的电子。

### 2.3.3 Hund 规则

根据 Pauli 不相容原理,氦原子的两个电子若同时占据 1$s$ 轨道,则必须一个自旋向上,另一个自旋向下。但若占据不同轨道,如一个为 1$s$,另一个为 2$s$,它们的自旋方向既可相同(平行),也可不同(反平行)。Hund 规则指出:若两个电子占据不同的轨道,则自旋平行的态的能量低于自旋反平行的态的能量。可以说明如下。

考虑 Pauli 原理后,轨道近似下的氦原子波函数应取(2-51)式,仿照 2.2.4 中的处理,将 $\psi(1,2)$置入(2-36)式,左乘 $\psi(1,2)^*$ 后积分,得到总

能量为

$$E = E_1 + E_2 + J_{12} - K_{12} \tag{2-52}$$

式中 $E_1, E_2$ 是类氢原子($Z=2$)主量子数为 $n_1$ 及 $n_2$ 时的能量。

$$E_1 = -\left(\frac{2}{n_1}\right)^2\left[\frac{1}{2}\mathrm{u}\right], \quad E_2 = -\left(\frac{2}{n_2}\right)^2\left[\frac{1}{2}\mathrm{u}\right] \tag{2-53}$$

$J_{12}$和 $K_{12}$代表两电子的库仑积分和交换积分,它们均取正值

$$J_{12} = \iint \frac{|\psi_1(1)|^2|\psi_2(2)|^2}{r_{12}}\mathrm{d}\tau_1'\mathrm{d}\tau_2' \tag{2-54}$$

$$K_{12} = \iint \frac{\psi_1^*(1)\psi_2^*(2)\psi_1(2)\psi_2(1)}{r_{12}}\mathrm{d}\tau_1'\mathrm{d}\tau_2' \tag{2-55}$$

积分体积元 $\mathrm{d}\tau' = \mathrm{d}\tau\mathrm{d}\nu$ 包含自旋坐标,从 $K_{12}$的积分中可以分离出对自旋坐标的积分因子

$$\int \sigma_{m_1}^*(\nu_1)\sigma_{m_2}(\nu_1)\mathrm{d}\nu_1 \int \sigma_{m_2}^*(\nu_2)\sigma_{m_1}(\nu_2)\mathrm{d}\nu_2 = \delta_{m_1 m_2} \tag{2-56}$$

说明只有当两电子自旋平行时($m_1 = m_2$),(2-51)式中 $K_{12}$才实际存在,否则($m_1 \neq m_2$),即自旋反平行时,$K_{12}=0$;于是,自旋平行的能量低于自旋反平行的能量,从而是更稳定的态。这两种态可以图 2.9 表示。




图 2.9 (a) 自旋反平行,(b) 与自旋平行

## §2.4 多电子原子

### 2.4.1 组态

轨道近似下氦原子波动方程的处理中,首先忽略电子的排斥势,将其简化为两个等同的类氢原子的波动方程,能级序列示于图 2.7。按照 Pauli 不相容原理,每一轨道可以容纳一对自旋反平行的电子。基态表示为 $1s^2$,代表两电子占据 $1s$ 轨道,自旋反平行;第一激发态 $1s^1 2s^1$,指 $1s$ 与 $2s$ 轨道中

各有一个电子。这种忽略电子排斥势所诱导的电子填充方式构成波动方程的零级近似解(符合 Pauli 原理),称组态。

对于一般原子,电子数不限于 2,当忽略全部电子排斥势后,经过分离变量处理,同样简化为等同的类氢原子波动方程,组态仍是符合 Pauli 原理的零级近似解。在各种组态中,能量最低的是基组态,是在能量最低原理和 Pauli 原理约束下的一种电子填充方式,详见周期表,下面仅示范列出 F 以前的诸原子的基组态。

H $1s^1$

He $1s^2$

Li $1s^2\ 2s^1$

Be $1s^2\ 2s^2$

B $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

N $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

O $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

F $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

### 2.4.2 Slater 原子轨道

对于多电子原子,只有当忽略电子之间的排斥作用时,才能以类氢原子轨道描述每一个电子的行为。实际的多电子原子轨道的求解,不能像氢原子那样具有解析形式,而仅能得到数值结果。为了更简单地描绘原子轨函的径向部分,并推广应用于复杂的原子分子体系,最好能找到近似的解析函数,达到中等精度即可。Slater 轨道就是基于对大量数值结果的模拟分析而提出的,与氢原子轨道径向函数(2-22)式相比,它具有更简单的形式,只有一项,故不存在径向节面。

$$R_{nl}(r) = Nr^{n^*-1}e^{-\zeta r} \qquad (2-57)$$

角度部分则仍为球谐函数。(2-57)式的 $N$ 代表归一化常数,$n^*$ 为有效主量子数,$\zeta=(Z-\sigma)/n^*$,$\sigma$ 在氦原子讨论中引入过,是屏蔽常数,表征其他电子对轨道$(n,l)$电子的核吸引作用的减弱。根据 Slater 建议的规则可确定原子中的任一轨道的 $n^*$ 及 $\zeta$(或 $\sigma$),已列成表格供查阅。表 2.6 收集了第二及第三周期中性原子的 $s,p$ 轨道的$(Z-\sigma)$,且当主量子数 $n\leqslant 3$ 时,有$n^*=n$。

表 2.6 Slater 轨道的屏蔽常数($Z-\sigma$)

| | H | | | | | | | He |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1s | 1 | | | | | | | 1.70 |
| | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 1s | 2.70 | 3.70 | 4.70 | 5.70 | 6.70 | 7.70 | 8.70 | 9.70 |
| 2s,2p | 1.30 | 1.95 | 2.60 | 3.25 | 3.90 | 4.55 | 5.20 | 5.85 |
| | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 1s | 10.70 | 11.70 | 12.70 | 13.70 | 14.70 | 15.70 | 16.70 | 17.70 |
| 2s,2p | 6.85 | 7.85 | 8.85 | 9.85 | 10.85 | 11.85 | 12.85 | 13.85 |
| 3s,3p | 2.20 | 2.85 | 3.50 | 4.15 | 4.80 | 5.45 | 6.10 | 6.75 |

### 2.4.3 态的描述

当计及电子间排斥势时,组态一般不是能量本征态,不是波动方程的解,每个电子的四个量子数不能很好地用于表征多电子的态。回忆氦原子的激发组态 $1s^1 2s^1$,自旋平行与自旋反平行的能量不同,向我们提出了问题,如何采用新的量子数来表征多电子原子的态。

我们注意到组态 $1s^1 2s^1$,包含两个轨道或四个自旋轨道,把这四个自旋轨道按 Pauli 原理或(2-51)式的要求重组,可得以下四个波函数

$$
\begin{aligned}
&{}^3\mathrm{S} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\}\alpha(1)\alpha(2) \\
&\qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)] \qquad (2-58) \\
&\qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\}\beta(1)\beta(2) \\
&{}^1\mathrm{S} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)\}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]
\end{aligned}
$$

前三个波函数的能量计算结果相等,由(2-52)式给出($K_{12}\neq 0$),属于自旋平行的三重简并态;最后一个波函数的能量等于 $E_1+E_2+J_{12}$,是自旋反平行的单态,它们可以通过引入多电子态的角动量和自旋角动量作更好的描述。

**基于角动量的向量性质,多电子波函数的角动量将由轨函乘积中诸轨函角动量相加或相减而得;同理,也适用于自旋角动量。在以上四个函数**

中,轨函 $1s$ 及 $2s$ 的角动量均为零,相应的角动量及 $z$ 分量量子数有 $l_1=l_2=0, m_1=m_2=0$;它们相加或相减只能得到 0,表明"偶合"的多电子波函数的角动量及 $z$ 分量,分别有量子数 $L=0, M=0$;这样的空间函数记为 $S$。自旋轨函则有量子数 $s_1=s_2=\frac{1}{2}, m_{s_1}=\pm\frac{1}{2}, m_{s_2}=\pm\frac{1}{2}$,相加或相减应有总自旋量子数 $S=1$ 及 $S=0$,以及对应的 $z$ 分量自旋量子数 $M_s=1,0,-1$ 及 $M_s=0$;表明 $S=1$,简并度为 3,$S=0$ 的简并度为 1,由 $2S+1$ 表征。这种由电子自旋所产生的简并度又称多重度(multiplicity)。重要的是:可用总角动量和自旋角动量来表征多电子原子的态,习惯上采用光谱学中的谱项符号 $^{2S+1}L$。对于组态 $1s^12s^1$,有两个谱项,$^3$S 和 $^1$S,它们的能量(本征值)可表示为

$$E(^3\mathrm{S})=E_1+E_2+J_{12}-K_{12}$$

$$E(^1\mathrm{S})=E_1+E_2+J_{12} \tag{2-59}$$

式中 $E_1+E_2$ 是组态能量。库仑能 $J_{12}$ 是电子排斥势的贡献,交换能 $K_{12}$ 则还与自旋有关,图 2.10 示意组态 $1s^12s^1$ 通过电子相互作用——偶合为谱项。

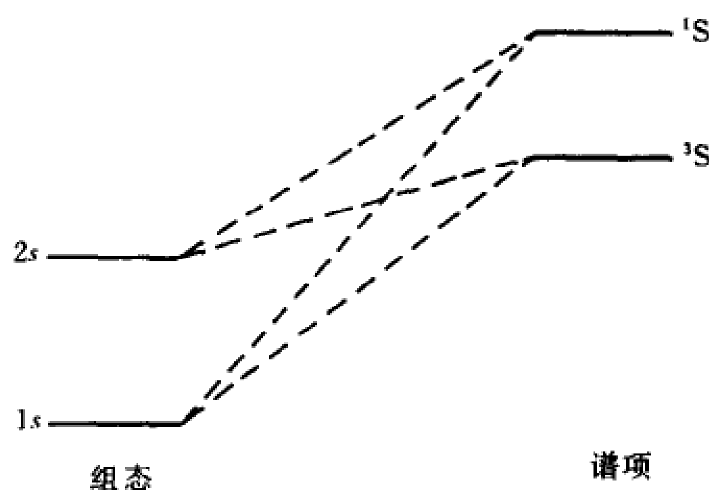



图 2.10 组态 $1s^12s^1$ 及谱项

还应指出,当一个 $s$ 轨道填满两个电子,不但自旋角动量为 0,轨道角动量也等于 0。同时,当一个壳层被填满时,例如 $1s^2, 1s^22s^2, 1s^22s^22p^6$ 等也如此。于是,当谱项为 $^1$S 时,轨道及自旋部分均为非简并的。

### 2.4.4 谱项及其能量

知道单电子的角动量量子数,如何确定总角动量量子数的可能值?借此便可推断一种组态有哪些谱项。对于两个电子的问题,答案很简单,若组态是 $(n_1l_1)(n_2l_2)$,则谱项的总轨道角量子数可能取值为 $l_1+l_2, l_1+l_2-1, \cdots, |l_1-l_2|$,自旋角动量量子数 $S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1, S=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0$,称角动

量相加规则。两者的组合得到三重谱项$^3L$及单重谱项$^1L$,其中$L$取$l_1+l_2,l_1+l_2-1,\cdots,|l_1-l_2|$中的任何一个。每一谱项有$(2L+1)(2S+1)$个分量,由一对$M_L,M_S$值确定($M_L=-L,-L+1,\cdots,L;M_S=-S,-S+1,\cdots,S$)。例如对组态$2p^13p^1$,因$l_1=l_2=1$,故$L=2,1,0$,从而产生谱项$^1D,^3D,^1P,^3P,^1S,^3S$。但对于$2p^2$或$3p^2$,因两个轨函相同,Pauli原理还会产生一些限制,使得上述六个谱项仅有一半出现,将另加讨论。

在氦原子激发组态$1s^1\,2s^1$的讨论中,我们已经示范地计算过谱项$^3S$,$^1S$的能量,概括为(2-53)式。首先人们对能量最低的谱项最为关心,因它更多地用于光谱线的指认。对于基组态(或组态)中的最低谱项,Hund总结为

1. 具有最高的自旋多重度(2.3.3)的谱项能量最低;

2. 自旋多重度相同的谱项中,$L$最大的能量最低。

对于原子光谱的分析指认,谱项担当重要角色。例如Mg的光谱有两个吸收峰而不是一个。若把吸收峰看作电子由基组态($KL3s^2$)的谱项$^1S$跃迁至第一激发态($KL3s3p$),易知组态$3s^1\,3p^1$有两个谱项,$^3P$及$^1P$,故低波数21900 cm$^{-1}$峰被指认为$^1S\to{}^3P$跃迁,35050 cm$^{-1}$峰指认为$^1S\to{}^1P$的跃迁。

### 2.4.5 支谱项

用高分辨率仪器观测原子光谱时,发现有的吸收峰分裂成数个距离很近的子峰,如Mg的21900 cm$^{-1}$($^1S\to{}^3P$)峰B是21850,21870及21911 cm$^{-1}$组成的三重线,它的产生起因于电子的自旋磁矩与电子的轨道运动所诱导的磁场之间的作用,称自旋轨道作用。像电子之间的排斥作用使得单电子角动量偶合为多电子轨道角动量一样,自旋轨道作用将使轨道角动量与自旋角动量偶合为总角动量。按照角动量相加规则,对于谱项$^{2S+1}L$,总角动量量子数$J$取值$L+S,L+S-1,\cdots,|L-S|$,标记能量不同的支谱项$^{2S+1}L_J$。例如,Mg原子的$^1S\to{}^3P$跃迁中,基态$^1S$记为$^1S_1$,但激发组态谱项$^3P$分裂为三个支谱项$^3P_0,^3P_1,^3P_2$。三重线被依次指认为跃迁:$^1S_1\to{}^3P_0$,$^1S_1\to{}^3P_1$,$^1S_1\to{}^3P_2$。

### 2.4.6 $np^2$的谱项

属于$np^2$组态的原子有C:$KL2s^2\,2p^2$;Si:$KLM3s^2\,3p^2$,因内层电子和$ns^2$相当于$^1S$,对谱项计算无影响,只需考虑外层组态,$2p^2$或$3p^2$,即$p^2$。

在讨论氦原子激发组态 $1s^1 2s^1$ 所得到的谱项 $^3$S, $^1$S 及其波函数(2-58)式,一般地适用于 $ns^1 n's^1$ 组态,因为由组态推导谱项中,仅仅利用了角函数和自旋函数的性质,而与径向函数无关。同时,(2-58)式也包含了 $ns^2$ 组态作为特例,当 $n=n'$,则有 $\psi_{ns}=\psi_{n's}$,从而 $^3$S 谱项的三个分量波函数均为 0,$^3$S 消失,只剩下 $^1$S。这里因为轨函乘积 $\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)$ 是唯一的对电子交换的对称形式,为了满足 Pauli 原理,相应的自旋部分必须取对电子交换为反对称的形式;合起来才是反对称波函数,属于谱项 $^1$S。

对组态 $2p^1 3p^1$ 的讨论,已知有六个谱项;当变成组态 $2p^2$ 或 $3p^2$ 时,也和 $1s^1 2s^1$ 变成 $1s^2$ 一样,有三个谱项:$^3$D, $^1$P, $^3$S 将消失,只剩下 $^1$D, $^3$P, $^1$S。为了说明其中细节,我们再分别写出双电子体系自旋量子数 $S=0$ 及 $S=1$ 的自旋函数

$$
\begin{aligned}
&S=0 \quad && M_S=0 \quad && \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \\
&S=1 \quad && M_S=1 \quad && \alpha(1)\alpha(2) \\
& && M_S=0 \quad && \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)] \\
& && M_S=-1 \quad && \beta(1)\beta(2)
\end{aligned}
\tag{2-60}
$$

它们对电子交换已是反对称($S=0$)或已是对称($S=1$),故单态谱项的轨函部分必须是对称,三重态谱项的轨函部分必须是反对称的。

考虑组态 $p^2$ 的乘积轨函,因 $l=1, m=0,\pm1$ 有三个轨函,我们简单地采取符号 $p_1, p_0, p_{-1}$ 表示之。轨函乘积有九个,经过对称化处理,有六个对两电子交换是对称的,三个是反对称的,角动量 $z$ 轴分量的量子数由 $M=m_1+m_2$ 确定,分属于角量子数 $L=2,1,0$,结果如下:

对称函数

| | $M$ | $L$ |
|---|---|---|
| $p_1(1)p_1(2)$ | 2 | 2 |
| $\frac{1}{\sqrt{2}}[p_1(1)p_0(2)+p_0(1)p_1(2)]$ | 1 | 2 |
| $p_0(1)p_0(2)$ | 0 | 2,0 |
| $\frac{1}{\sqrt{2}}[p_1(1)p_{-1}(2)+p_{-1}(1)p_1(2)]$ | 0 | |

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_{-1}(1)p_0(2)+p_0(1)p_{-1}(2)] \qquad -1 \qquad 2$$

$$p_{-1}(1)p_{-1}(2) \qquad -2 \qquad 2 \qquad (2-61)$$

反对称函数

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_1(1)p_0(2)-p_0(1)p_1(2)] \qquad 1 \qquad 1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_1(1)p_{-1}(2)-p_{-1}(1)p_1(2)] \qquad 0 \qquad 1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_{-1}(1)p_0(2)-p_0(1)p_{-1}(2)] \qquad -1 \qquad 1$$

轨函部分为对称的属于 $L=2$ 及 0,对应的谱项只能是 $^1$D 和 $^1$S;轨函为反对称的属于 $L=1$,只能是 $^3$P。故组态 $p^2$ 只有三个谱项:$^1$D,$^3$P,$^1$S,能量最低的是 $^3$P。

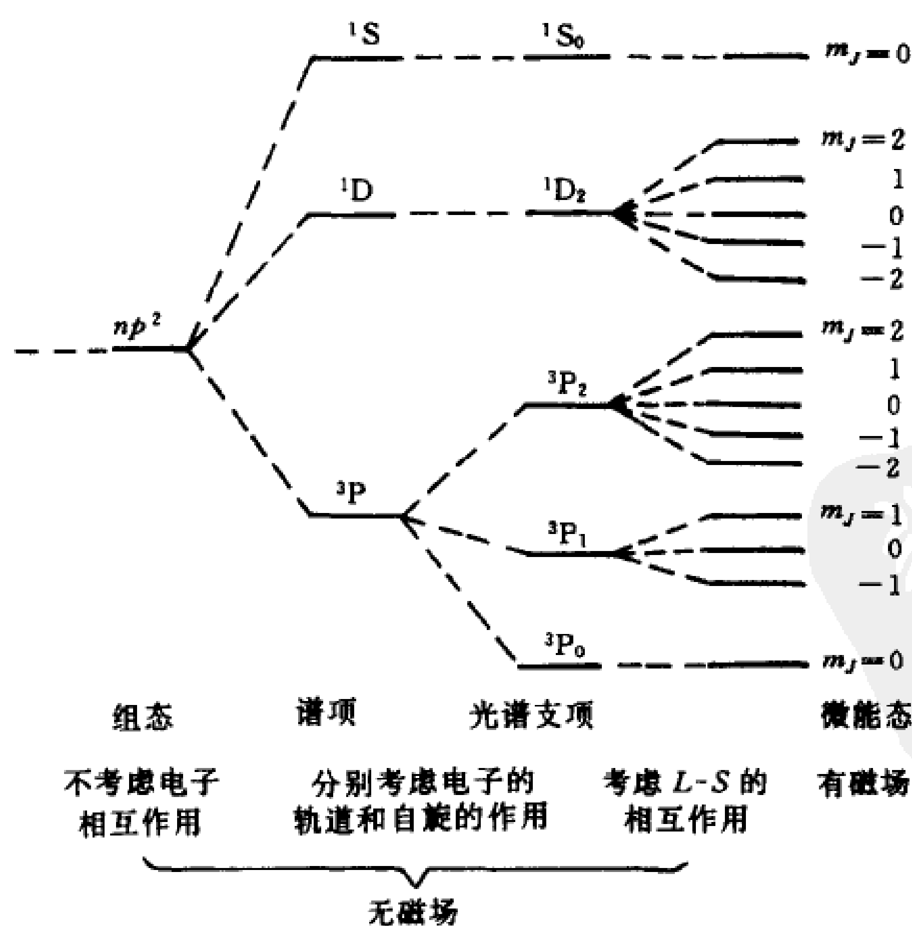



图 2.11 $p^2$ 组态能级

考虑自旋轨道作用的贡献，$^3P$ 分裂为三支项 $^3P_2$，$^3P_1$，$^3P_0$，其他两支项是 $^1D_2$，$^1S_0$。在外磁场作用下，每一支项 $J$ 按 $M_J=-J,-J+1,\cdots,J$ 再分裂，能级示于图 2.11。

组态 $p^3$ 的谱项有 $^4S$，$^2D$，$^2P$，计算要复杂一些。组态 $p^4$ 与 $p^2$ 的谱项一样，$p^5$ 与 $p^1$ 一样，是为互补规则，其普遍形式是：组态 $l^{2(2l+1)-n}$ 与组态 $l^n$ 的谱项一样。

## 附录 2.1 球坐标系下的算符

通常各种计算均是在直角坐标系下进行，但有时进行相应的坐标变换更有利，如对原子均采用球坐标系。直角坐标 $x,y,z$ 与新坐标 $q_1,q_2,q_3$ 之间有以下变换关系

$$
\begin{aligned}
x &= x(q_1,q_2,q_3) \\
y &= y(q_1,q_2,q_3) \\
z &= z(q_1,q_2,q_3)
\end{aligned}
\tag{1}
$$

欲给出新变量表示的算符，需计算出新旧变量之间的一阶偏导数，可排列为方阵形式

$$
J=\begin{bmatrix}
\frac{\partial x}{\partial q_1} & \frac{\partial x}{\partial q_2} & \frac{\partial x}{\partial q_3} \\
\frac{\partial y}{\partial q_1} & \frac{\partial y}{\partial q_2} & \frac{\partial y}{\partial q_3} \\
\frac{\partial z}{\partial q_1} & \frac{\partial z}{\partial q_2} & \frac{\partial z}{\partial q_3}
\end{bmatrix}
\tag{2}
$$

(1) Laplace 算符

若新坐标系是正交的，即无穷小距离是平方和形式：

$$(\mathrm{d}s)^2=h_1(\mathrm{d}q_1)^2+h_2(\mathrm{d}q_2)^2+h_3(\mathrm{d}q_3)^2$$

则算符 $\nabla^2$ 有

$$
\nabla^2=\frac{1}{\det J}\left\{\frac{\partial}{\partial q_1}\left(\frac{\det J}{h_1^2}\frac{\partial}{\partial q_1}\right)+\frac{\partial}{\partial q_2}\left(\frac{\det J}{h_2^2}\frac{\partial}{\partial q_2}\right)+\frac{\partial}{\partial q_3}\left(\frac{\det J}{h_3^2}\frac{\partial}{\partial q_3}\right)\right\}
\tag{3}
$$

式中，$\det J$ 是 Jacobi 行列式，与积分运算中的体积元变换有关，当 $(x,y,z)$ 变换为 $(q_1,q_2,q_3)$ 后

$$\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=\det J\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\mathrm{d}q_3 \tag{4}$$

$h_1^2,h_2^2,h_3^2$ 分别定义为

$$
h_i^2=\left(\frac{\partial x}{\partial q_i}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial q_i}\right)^2+\left(\frac{\partial z}{\partial q_i}\right)^2 \quad (i=1,2,3)
\tag{5}
$$

根据球坐标的变换式，易于计算以上各种表示式，结果如下

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \tag{6}$$

$$J = \begin{bmatrix} \sin\theta\cos\varphi & r\cos\theta\cos\varphi & -r\sin\theta\sin\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi & r\cos\theta\sin\varphi & r\sin\theta\cos\varphi \\ \cos\theta & -r\sin\theta & 0 \end{bmatrix} \tag{7}$$

$$\det J = r^2\sin\theta \tag{8}$$

$$h_1^2 = 1, h_2^2 = r^2, h_3^2 = r^2\sin^2\theta \tag{9}$$

从而，有

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{r^2\sin\theta}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right\} \\ &= \frac{1}{r_2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \end{aligned} \tag{10}$$

(2) 角动量算符

角动量算符中包含动量算符，当坐标由$(x,y,z)$变换为$(q_1,q_2,q_3)$后，根据复合函数的求导数规则，有

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial q_1}{\partial x}\frac{\partial F}{\partial q_1} + \frac{\partial q_2}{\partial x}\frac{\partial F}{\partial q_2} + \frac{\partial q_3}{\partial x}\frac{\partial F}{\partial q_3} \tag{11}$$

以及相同形式的$\partial F/\partial y$，$\partial F/\partial z$。若把 $F$ 去掉，就得到直角坐标系下的一阶偏导算符在新坐标系下的变换式，写成以下矩阵形式

$$\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial r},\frac{\partial}{\partial\theta},\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)M \tag{12}$$

式中 $M$ 是方阵

$$M = \begin{bmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial x} & \frac{\partial q_1}{\partial y} & \frac{\partial q_1}{\partial z} \\ \frac{\partial q_2}{\partial x} & \frac{\partial q_2}{\partial y} & \frac{\partial q_2}{\partial z} \\ \frac{\partial q_3}{\partial x} & \frac{\partial q_3}{\partial y} & \frac{\partial q_3}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial r}{\partial z} \\ \frac{\partial\theta}{\partial x} & \frac{\partial\theta}{\partial y} & \frac{\partial\theta}{\partial z} \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x} & \frac{\partial\varphi}{\partial y} & \frac{\partial\varphi}{\partial z} \end{bmatrix} \tag{13}$$

易知，$J$ 与 $M$ 互逆，$JM = MJ = I$，$I$ 为单位矩阵。因利用复合函数微商法则易于说明 $JM$ 的对角元和非对角元符合下列定义

$$\frac{\partial x}{\partial x}=\frac{\partial y}{\partial y}=\frac{\partial z}{\partial z}=1$$

$$\frac{\partial x}{\partial y}=\frac{\partial x}{\partial z}=0,\ \frac{\partial y}{\partial z}=\frac{\partial y}{\partial x}=0,\ \frac{\partial z}{\partial x}=\frac{\partial z}{\partial y}=0 \tag{14}$$

于是 $M$ 矩阵中的每一元素由 $J$ 矩阵之逆求得,即

$$M_{nm}=(-1)^{m+n}\det J^{mn}/\det J \tag{15}$$

$\det J^{mn}$指从$J$ 中划去第 $m$ 行第 $n$ 列后的子行列式,例如

$$\det J^{12}=\begin{vmatrix}\sin\theta\sin\varphi & r\sin\theta\cos\varphi\\ \cos\theta & 0\end{vmatrix}=-r\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial x}=M_{21}=\frac{(-1)^3\det J^{12}}{\det J}=\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}$$

这样,便求出了 $J^{-1}$的全部矩阵元

$$M=J^{-1}=\begin{bmatrix}\sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta\\ \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r} & \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r} & -\sin\theta\\ -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta} & \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta} & 0\end{bmatrix} \tag{16}$$

于是,(12)式给出了算符$\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}$的球坐标变换关系式

$$\frac{\partial}{\partial x}=\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{17}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

代入(2-16)式,便得到 三个角动量分量的球坐标系下的算符形式

$$L_x=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$L_y=\mathrm{i}\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{18}$$

$$L_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

总角动量平方算符也可由其定义式算出为

$$L^2=L_x^2+L_y^2+L_z^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{19}$$

注意 $L_x^2 = L_xL_x$ 等需按算符运算规则处理

$$L_x^2 = -\hbar^2\left[\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\left[\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

其中,需将前一括号中的$\frac{\partial}{\partial\theta}$,$\frac{\partial}{\partial\varphi}$作用于后一括号,其结果是

$$L_x^2 = -\hbar^2\left\{\sin^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} + \cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}\right.$$
$$\left. + \cot\theta\cos^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} + (\cot\theta\cos\varphi)^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$

同理可得

$$L_y^2 = -\hbar^2\left\{\cos^2\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi}\right.$$
$$\left. + \cot\theta\sin^2\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\cos\varphi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} + (\cot\theta\sin\varphi)^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$

$$L_z^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

按 $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$,加和结果即得(19)式。

## 习　题

**1.** 柱坐标$(r,\varphi,z)$与直角坐标的关系是:

$x = r\cos\varphi, y = r\sin\varphi, z = z$。求证在柱坐标中算符$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$,并写出氢原子的波动方程。

**2.** 检验表 2.1 中的球谐函数 $Y_{10}, Y_{21}, Y_{32}$是氢原子波动方程的角函数,满足(2-9)及(2-10)式。

**3.** 当你只知道 $Y_{11} = N\sin\theta e^{i\varphi}$时,$N$ 是常数,能够推出 $Y_{10}$及 $Y_{1-1}$吗? 常数 $N$ 通过归一化条件 $\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}|Y_{11}(\theta,\varphi)|^2\sin\theta d\theta = 1$ 确定,试具体求出。

**4.** 求证 $p_x = N\sin\theta\cos\varphi$ 及 $p_y = N\sin\theta\sin\varphi$ 满足(2-9)式,但不满足(2-10)式。请由归一化条件 $\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}p_x^2\sin\theta d\theta = 1$ 及 $\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}p_y^2\sin\theta d\theta = 1$ 求出 $N$ 及 $N'$。

**5.** 试根据表 2.2 列出的 $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$及 $f_{z^3}$的函数形式,求出它们的节面和极轴。

**6.** $d$ 轨道$(l=2, m=0,\pm1,\pm2)$的空间量子化由一个平面、四个锥面所描述(图 2.4(b)),试写出相应的以三角函数($\cos\theta = ?$)表征的曲面方程。

**7.** 五个 $d$ 轨道的能量本来是相等的,但在外磁场作用下,产生了 Zeeman 分裂(2-21)式,请以图形正确描绘之。

**8.** 试求出类氢原子 $3s, 3p, 4s, 4p$ 的径向节面。

**9.** 试由 $4\pi r^2R_{nl}^2$求 $1s, 2s$ 及 $2p$ 轨道的径向概率密度的极大值。

**10.** 类氢原子轨道是两两正交的，即若$\psi$与$\phi$是表2.4中的两个不同的轨函，则$\int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\pi \sin\theta \psi(r,\theta,\varphi)\phi(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\theta = 0$，试以 $1s$，$2s$，$2p_z$，$2p_x$ 为例，证明它们是相互正交的。

**11.** 试通过计算，比较氢原子的 $1s$ 电子与 $2s$ 电子与核的平均距离$\langle r \rangle$的差别。

**12.** 若能量单位选作 eV，注意$\frac{1}{2}\mathrm{u} = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6\ \mathrm{eV}$，试通过绘制图形，比较 H，$He^+$及 $Li^{2+}$ 的能级序列，从中你能得到的定性结论是什么？

**13.** 试写出 Li 原子的波动方程（用 cgs 单位及原子单位）。

**14.** 根据 Li 原子的波动方程（原子单位），求忽略全部电子排斥势的解：(1)先进行分离变数处理，(2)给出基组态 $1s^2 2s^1$ 能量，(3)写出基组态波函数及对应的谱项。

**15.** 采用(2－40)式的近似，讨论 Li 原子的屏蔽效应。应包括：(1)通过变数分离方法，写出单电子方程；(2)通过与类氢原子的对比，给出基组态 $1s^2 2s^1$ 的能量表示式，并计算出当 $\sigma = 0.5$ 时的基态能量数值(eV)。

**16.** 假定某原子有$(a)$2 个电子；$(b)$3 个电子及$(c)$4 个电子占据不相同的轨道，给出这三种情况下的最大自旋多重度。

**17.** 请给出 Na 原子诸组态：(1)$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$；(2)$1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$；(3)$1s^2 2s^2 2p^6 3d^1$ 的谱项及支谱项。

**18.** 对硅原子的激发组态 $KL3s^2 3p^1 3d^1$，试用角动量相加规则推导出所属谱项及支谱项。

**19.** 试根据 Pauli 原理，通过写出反对称波函数，说明铍原子的激发组态 $K\ 2s^1 2p^1$ 的谱项为$^3\mathrm{P}$，$^1\mathrm{P}$。

**20.** 推导出原子组态 $nd^2$ 的谱项：$^1\mathrm{G}$，$^3\mathrm{F}$，$^1\mathrm{D}$，$^3\mathrm{P}$，$^1\mathrm{S}$。



# 第三章　双原子分子

在讨论过原子及其壳层结构后,人们首先会想到这一现实:自然界中只有惰性元素 He,Ne,Ar,Kr,Xe 等以原子形式存在;所有其他元素在标准状态下,都以原子的结合体、分子或晶体的形式存在。迄今,人们已从天然及合成产物中分离提纯出 700 多万种化合物。最简单的分子是 $H_2$(及 $H_2^+$),复杂的分子如蛋白质、核酸和各种共价晶体(石墨、金刚石等),它们往往由成千上万个甚至接近无穷多个原子结合而成。只有在剧烈的条件下(高温、放电、辐射等),分子才解离成原子,所消耗能量的大小可用来衡量各种分子中原子相互结合的牢固程度。表 3.1 列出一些双原子分子的解离能,它们是测量值外推到绝对零度的数值;从中扣除零点振动能之后,代表两原子结合为分子时放出的能量,称结合能。

**表 3.1　双原子分子的解离能**(单位:kJ/mol)

| $H_2$ | $Li_2$ | $Na_2$ | $Fe_2$ | $Cl_2$ | HF | HCl | ClF | LiH | NaH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 432 | 105 | 72 | 130 | 240 | 565 | 430 | 364 | 241 | 218 |

原子为什么会结合成分子,为什么有的结合得强,有的弱,有的不结合。与此同时,分子组成遵守定比与倍比定律,反映了成键的饱和性;如氢分子为 $H_2$,甲烷分子为 $CH_4$,氨分子为 $NH_3$,C 与 O 的化合物则有 CO 及 $CO_2$。偏离这种定比的如 $H_3$,$CH_3$,$NH_2$ 等乃是不稳定实体,寿命极短。现代结构检测技术提供了各种分子中原子排布的详细数据:键长与键角,确定了每一种分子的几何构型。因此,分子的稳定性、成键的饱和性以及随分子而异的几何构型的解释和预测,就构成了化学键理论的基本内容。

本章讨论双原子分子,以最简单的 $H_2^+$ 及 $H_2$ 为研究对象,分析原子结合成分子的根源(化学键本质),指出是何种作用使一个质子和一个 H 原子或者是两个 H 原子能够牢固地结合在一起。我们将根据量子力学及能量最低原理,计算出分子能量随键长(几何构型)的变化曲线,其中的极小点代表 $H_2^+$ 或 $H_2$ 的稳定构型,由此而得到结合能和键长的预测值。同时,将此方法推广到其他双原子分子时,可得到随原子序数的变化、化学键的强弱和键长的变化规律,以及对有关化学现象的解释。

## §3.1 原子之间的作用力

从表面上看，中性原子之间的相互作用是很小的。但实际上，原子乃是电子绕核运动的实体，当两原子靠近时，一个原子的核与另一原子中的电子存在库仑吸引作用；核与核之间以及电子与电子之间存在排斥作用。这种吸引与排斥的竞争，使两原子相互靠近或分离，称为成键与反键作用。例如，在图 3.1 所示的 H + H$^+$ 体系中，存在着两个质子对电子的吸引及两质子之间的排斥作用。

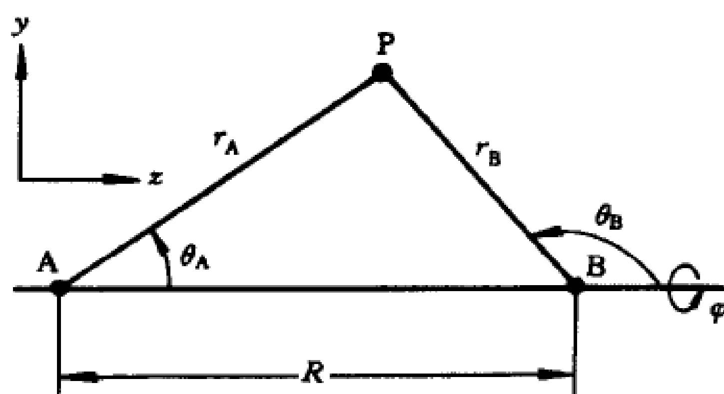



图 3.1 $H_2^+$(H + H$^+$)及其坐标系，A,B 代表 H$^+$，P 点上携带了电量 $-q$，它离 A,B 的距离为 $r_A$ 及 $r_B$，后者与 AB 轴的夹角为 $\theta_A$ 与 $\theta_B$，$\varphi$ 描写 PAB 面与 $xz$ 平面的夹角

在图 3.1 中，两质子之间的排斥力等于

$$F_{AB}=\frac{1}{R^2} \tag{3-1}$$

作用力沿 AB 轴($z$ 轴)方向。P 上负电荷对 A 核的吸引力沿 AP 方向，对 B 核的吸引力沿 BP 方向，其大小为

$$F_{AP}=q/r_A^2, \quad F_{BP}=q/r_B^2 \tag{3-2}$$

显然，$F_{AB}$使两核沿 AB 轴分开，为反键力。$F_{AP}$与 $F_{BP}$所起作用，则需根据它们在 AB 轴上的投影分量加和来讨论，易知

$$(F_{AP})_z=\frac{q}{r_A^2}\cos\theta_A, \quad (F_{BP})_z=\frac{q}{r_B^2}\cos\theta_B \tag{3-3}$$

欲成为成键力，作用于 A 核的投影分量$(F_{AP})_z$ 应指向 $z$ 轴正方向，作用于 B 核的投影分量$(F_{BP})_z$ 应与之反方向，即

$$F_{AB,P}=q\left(\frac{\cos\theta_A}{r_A^2}-\frac{\cos\theta_B}{r_B^2}\right) \tag{3-4}$$

根据量子力学，上式中的 $q$ 取决于 P 点附近的电子概率密度；设 d$\tau$ 为 P 点

附近的微体积元，$\psi$ 为电子波函数，则因

$$\delta q = \psi^* \psi \mathrm{d}\tau$$

可写出总成键力为

$$\langle F_{\mathrm{AB}}(R) \rangle = \int \psi^* (F_{\mathrm{AB,P}}) \psi \mathrm{d}\tau - F_{\mathrm{AB}} \tag{3-5}$$

于是，如波函数形式已知，由(3－5)式就可计算键长等于 $R$ 时 $H_2^+$ 中的成键力。

但是这里，作为定性讨论，我们只要考察(3－4)式所描述的电子作用。若 P 点位于两核之间区域，如图 3.1 所示，则有 $\theta_A < \pi/2, \theta_B > \pi/2, \cos\theta_A > 0, \cos\theta_B < 0$，从而

$$F_{\mathrm{AB,P}} > 0 \tag{3-6}$$

这时，电子产生使两核拉紧的成键力。相反，当 P 位于核外区域时，如 P 点在 B 点右侧附近，$\theta_A < \pi/2, \theta_B < \pi/2, \cos\theta_A > 0, \cos\theta_B > 0$，且 $r_A \gg r_B$，$F_{\mathrm{AB,P}}$ 为负值；于是，产生反键力使两核分开。成键区与反键区的分界面应满足

$$F_{\mathrm{AB,P}} = 0 \tag{3-7}$$

基于(3－4)式并利用余弦定理，可得到界面方程为

$$\alpha(1 + \beta^2 - 2\alpha\beta)^{3/2} = \alpha - \beta \tag{3-8}$$

式中 $\alpha, \beta$ 定义如下

$$\alpha = \cos\theta_A, \beta = R / r_A \tag{3-9}$$

通过数值计算，可画出(3－8)式所确定的界面，见图 3.2，其中，阴影部分标明反键区，核间为成键区。

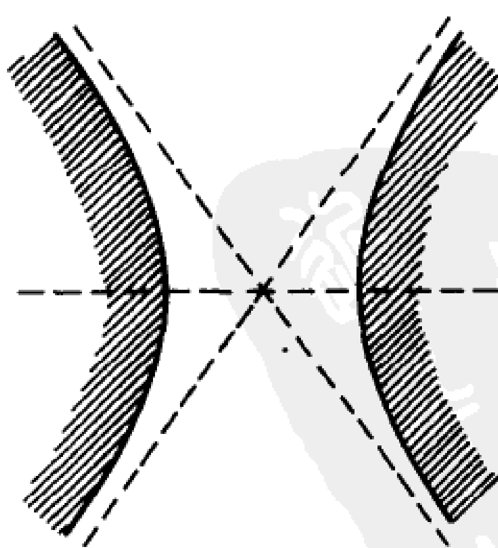


图 3.2 $H_2^+$ 中电子的成键(中部)与反键区(两侧阴影部分)

图 3.2 表明，形成稳定分子时，电子应更多地出现在成键区(核间区域)，所产生的成键力才足以克服两核之间的排斥力，使两个质子保持距离 $R$。那么，P 点的负电荷要多少才能抵消核间排斥力呢？还是以 $H_2^+$ 为例，可进行某种估计。若设 P 点位于两核连线的中点，即

$$r_B = r_B = R/2, \cos\theta_A = 1, \cos\theta_B = -1 \tag{3-10}$$

则联合(3－1)与(3－2)式,有

$$\frac{q}{(R/2)^2}+\frac{q}{(R/2)^2}=\frac{1}{R^2} \tag{3-11}$$

从而,得到

$$q=1/8 \tag{3-12}$$

表明当有0.125个负电荷位于两核连线的中点时,便可抵消核间排斥力,使成键成为可能。当然,更准确的计算要根据(3－5)式,找出使$\langle F_{AB}(R)\rangle$为零的电子云分布$\psi^*\psi$。

通过上述讨论,我们便知道,分子稳定性的根源在于核间电子密度所产生的成键力。当然,上述讨论仅仅基于静电作用,是一种简单的模型讨论,未考虑动能的作用。由于带电体系满足 Virial 定理,即平均势能($E_p$)、平均动能($E_k$)与总能量 $E$ 之间存在下列关系式

$$E=-\langle E_k\rangle=\frac{1}{2}\langle E_p\rangle \tag{3-13}$$

只考虑静电力相当于只考虑平均势能,但由于平均势能与总能量 $E$ 的变化趋势一致,故可用来解释分子的稳定性。

下面将利用量子力学方法,通过求解波动方程,来得到 $H_2^+$ 及 $H_2$ 中的电子波函数 $\psi$ 及其成键、反键特征,计算能量随几何构型的变化曲线,由其极值点求结合能和键长。

## §3.2 氢分子离子和氢分子

### 3.2.1 同核对称性

氢分子离子是最简单的分子,由两个质子和一个电子组成;它产生于氢分子火花放电过程,通过质谱可检测其存在。它属于不稳定分子,除已知其键长为106 pm,解离能为255 kJ·mol$^{-1}$外,可利用的实验数据甚少。$H_2^+$ 的结构简单,是量子理论分析的典型对象——三体问题,波动方程的完整形式包含九个自变量,求解非常困难。但由于质子的质量比电子大近2000倍,一般可采取与处理氢原子一样的近似方法,即把两个质子看作不动,电子在核间距 $R$ 为一定的势场中运动。这样,系统就只有三个自变量,参照图3.1,波动方程写成

$$\hat{H}\psi = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) \right] \psi = E(R)\psi \qquad (3-14)$$

其中,Hamilton 算符的首项 $-\frac{1}{2}\nabla^2$代表电子的动能。早在 1927 年,Burrau 就得到了方程(3-14)的精确解。但这里将介绍的并不是如何去严格求解方程(3-14),而是一种简单直观的处理方法,意在通过 $H_2^+$ 的模型讨论,建立起成键的一般性概念,以便进一步推广到其他分子,从而建立对分子结构和性质的规律性认识。

由图 3.1 容易看出,势能在 A 核和 B 核附近有趋于 $-\infty$的渐近行为。若两核相距很远,$1/R \approx 0$,势能曲线还原为孤立的 H 和 $H^+$ 时的曲线;由于质子的等同性,在 $H + H^+$ 中,不能确定 A 是 H 还是 B 是 H。设电子定域于 A 核,则 $r_A \ll r_B$,可以预料此时$|\psi|^2$ 就代表 A 上的氢原子电子密度,在 $r_A = 0$ 处显现极大峰值,对应于势能曲线的 $-\infty$值,见图 3.3(a)。

当 A,B 两核靠近时,势能曲线的 $-\infty$峰也靠近,电子既可出现在 A 核附近,也可出现在 B 核附近,电子离域于两核之间,示于图 3.3(b)。设体系三个独立的自变量为 $r_A, r_B, \varphi$,则可用 $\psi(r_A, r_B, \varphi)$代表波函数。由于 A,B 两质子不可区分,它们的交换不会引起电荷概率密度的任何变化,即

$$|\psi(r_B, r_A, \varphi)|^2 = |\psi(r_A, r_B, \varphi)|^2 \qquad (3-15)$$

归一化条件也不变

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \qquad (3-16)$$

这意味着 $H_2^+$ 的波函数(轨函)对两核交换只能是对称的或反对称的

$$\psi(r_B, r_A, \varphi) = \pm \psi(r_A, r_B, \varphi) \qquad (3-17)$$

联合图 3.3(a)与(b),可看出当 $H^+$ 接近 H 时,$|\psi|^2$ 如何从氢原子的行为转变为离域于两质子的行为。那么,$H_2^+$ 的电子波函数能不能由 A 与 B 上的氢原子波函数 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$(1$s$ 轨函)作出近似描写呢?

事实上,当 $R \to \infty$时,$\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 确是 $H_2^+$ 波动方程(3-14)式的解,它们分别对应于 $r_A \ll r_B$ 及 $r_A \gg r_B$ 的两种情况。易知它们的叠加形式

$$\psi = c_a\varphi_A + c_b\varphi_B \quad \left( \varphi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}, \varphi_B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B} \right) \qquad (3-18)$$

也是(3-14)式的解。系数 $c_a$ 与 $c_b$ 受对称性条件(3-17)式的限制,应满足 $c_a = c_b = c$ 或$c_a = -c_b = c$,而归一化条件(3-16)式进一步给出

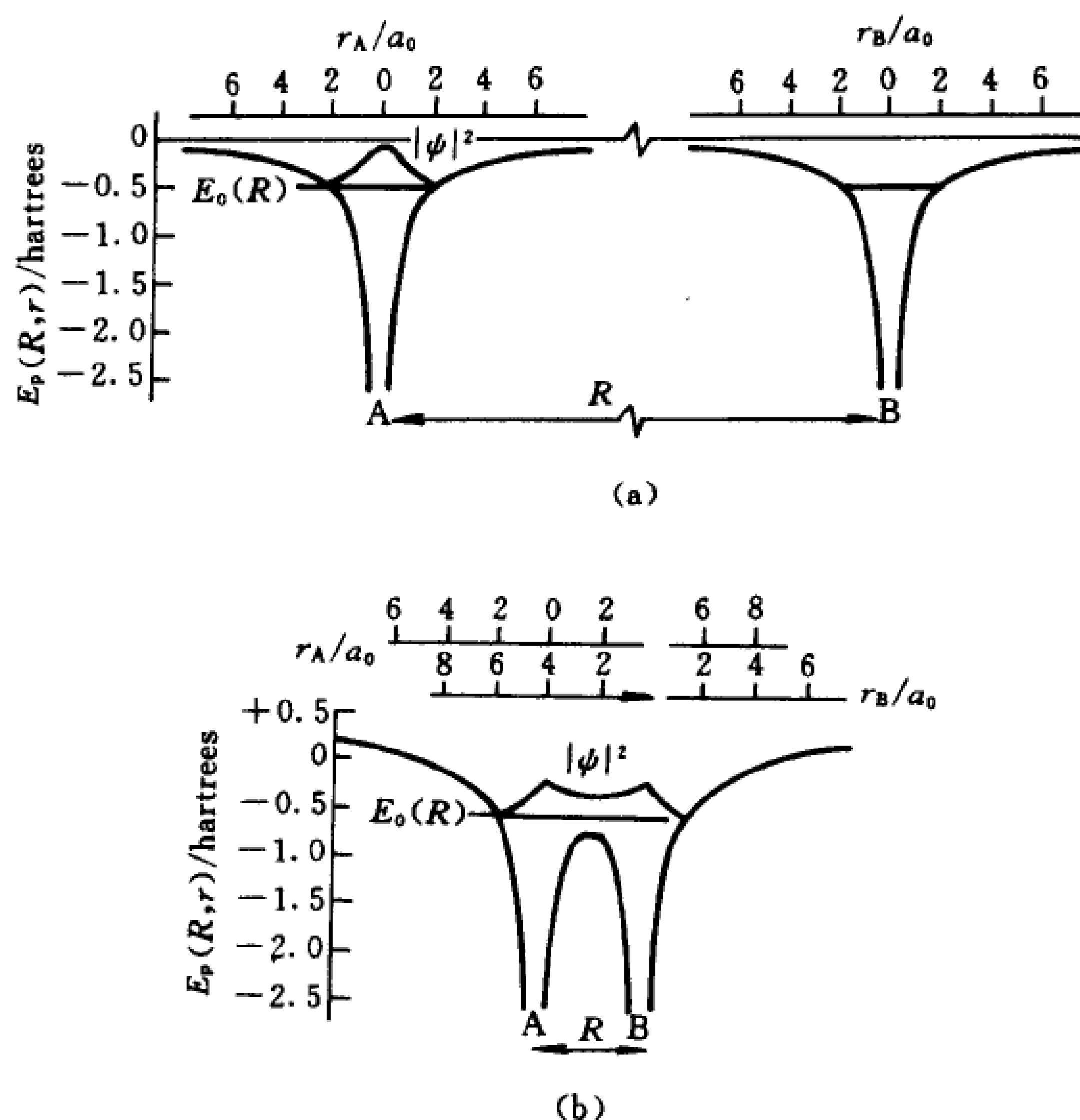



图 3.3 $H_2^+$ 势能沿两核连线的变化

(a)$H+H^+(R\to\infty)$,(b)$H_2^+(R=4)$

$$|c|^2\left(\int|\varphi_A|^2d\tau\pm\int\varphi_A^*\varphi_Bd\tau\pm\int\varphi_A\varphi_B^*d\tau+\int|\varphi_B|^2d\tau\right)=1 \tag{3-19}$$

由于 $R\to\infty$ 时,$\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 互相远离无重叠,且自身归一化,故有

$$\int\varphi_A^*\varphi_Bd\tau=\int\varphi_A\varphi_B^*d\tau=0 \tag{3-20}$$

$$\int|\varphi_A|^2d\tau=\int|\varphi_B|^2d\tau=1 \tag{3-21}$$

从而得出

$$2|c|^2=1,\quad |c|=1/\sqrt{2} \tag{3-22}$$

于是,得到一组波函数

$$\psi_{+}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\mathrm{A}}+\varphi_{\mathrm{B}}),\quad \psi_{-}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\mathrm{A}}-\varphi_{\mathrm{B}}) \tag{3-23}$$

都具有氢原子的 1$s$ 能量,因为

$$\begin{aligned}&\int \psi_{+}^{*}\hat{H}\psi_{+}\mathrm{d}\tau=\int \psi_{-}^{*}\hat{H}\psi_{-}\mathrm{d}\tau\\&=\int \frac{\varphi_{\mathrm{A}}^{*}(1s)}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{2}\nabla^{2}-\frac{1}{r_{\mathrm{A}}}\right)\frac{\varphi_{\mathrm{A}}(1s)}{\sqrt{2}}\mathrm{d}\tau_{\mathrm{A}}+\\&\int \frac{\varphi_{\mathrm{B}}^{*}(1s)}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{2}\nabla^{2}-\frac{1}{r_{\mathrm{B}}}\right)\frac{\varphi_{\mathrm{B}}(1s)}{\sqrt{2}}\mathrm{d}\tau_{\mathrm{B}}\\&=\frac{1}{2}E_{1s}+\frac{1}{2}E_{1s}=E_{1s}=-\frac{1}{2}\mathrm{u}\end{aligned} \tag{3-24}$$

当 $R$ 变小时,仍可把(3-18)式作为 $H_2^+$ 的近似波函数,通过选择不同形式的 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$,同时在确定系数 $c$(见(3-19)式)时,摒弃零重叠条件(3-20)式。此时,若选取 $\varphi_A,\varphi_B$ 为组成原子 A,B 上的原子轨函数,即为原子轨道线性组合方案(LCAO)。

### 3.2.2 LCAO 方案

在 LCAO 方案中,当核间距 $R$ 不很大时,所选原子轨道 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 之间的重叠一般不为零;定义轨道 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 的重叠积分

$$S_{\mathrm{AB}}=\int \varphi_{\mathrm{A}}^{*}\varphi_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\tau \tag{3-25}$$

它与 $R$ 有关,且 $S_{AB}^{*}=S_{BA}$;若 $\varphi_A,\varphi_B$ 为实函数,则 $S_{AB}^{*}=S_{BA}=S_{AB}$为实数。由于所采用的 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 是归一化的氢原子 1$s$ 轨道,$S_{AB}$是正实数,(3-19)式约化为

$$1=2|c|^{2}(1\pm S_{\mathrm{AB}}),\ |c|_{\pm}=[2(1\pm S_{\mathrm{AB}})]^{-1/2} \tag{3-26}$$

近似波函数取下列形式

$$\psi_{+}=\frac{\varphi_{\mathrm{A}}+\varphi_{\mathrm{B}}}{[2(1+S_{\mathrm{AB}})]^{1/2}},\ \psi_{-}=\frac{\varphi_{\mathrm{A}}-\varphi_{\mathrm{B}}}{[2(1-S_{\mathrm{AB}})]^{1/2}} \tag{3-27}$$

它们分别对应的 $H_2^+$ 的定态能量为

$$E_{\pm}=\int\psi_{\pm}^{*}\hat{H}\psi_{\pm}\mathrm{d}\tau=\frac{H_{AA}\pm H_{AB}}{1\pm S_{AB}} \tag{3-28}$$

其中

$$H_{AA}=H_{BB}=\int\varphi_A^{*}\hat{H}\varphi_A\mathrm{d}\tau=\int\varphi_A^{*}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_A}\right]\varphi_A\mathrm{d}\tau+\frac{1}{R}\int\varphi_A^{*}\varphi_A\mathrm{d}\tau$$

$$-\int\frac{1}{r_B}\varphi_A^{*}\varphi_A\mathrm{d}\tau=E_{1s}+\frac{1}{R}+J \tag{3-29}$$

$$H_{AB}=H_{BA}=\int\varphi_A^{*}\hat{H}\varphi_B\mathrm{d}\tau=\int\varphi_A^{*}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_B}\right]\varphi_B\mathrm{d}\tau+\frac{1}{R}\int\varphi_A^{*}\varphi_B\mathrm{d}\tau$$

$$-\int\frac{1}{r_A}\varphi_A^{*}\varphi_B\mathrm{d}\tau=\left[E_{1s}+\frac{1}{R}\right]S_{AB}+K \tag{3-30}$$

(3－29)与(3－30)式中的 $J,K$ 分别为

$$J=-\int\frac{\varphi_A^{*}\varphi_A}{r_B}\mathrm{d}\tau,\quad K=-\int\frac{\varphi_A^{*}\varphi_B}{r_A}\mathrm{d}\tau \tag{3-31}$$

称 Coulomb 积分和交换积分。经过具体计算(附录 3.1)，$J,K$ 与 $S_{AB}$的表达式为

$$J=-\left[\frac{1}{R}-e^{-2R}\left(1+\frac{1}{R}\right)\right] \tag{3-32a}$$

$$K=-e^{-R}(1+R) \tag{3-32b}$$

$$S_{AB}=e^{-R}(1+R+R^2/3) \tag{3-32c}$$

因此能量公式(3－28)式可表达成 $R$ 的函数

$$E_{\pm}(R)=E_{1s}+\frac{1}{R}+\frac{J\pm K}{1\pm S_{AB}} \tag{3-33}$$

由于 $J,K$ 均为负值，且 $K$ 的绝对值大于 $J$ 的绝对值，则 $E_+<E_-$。故 $E_+$代表基态能量，$E_-$为激发态能量。经过计算不同 $R$ 的 $E_{\pm}(R)$数值，可以画出能量曲线(图 3.4)；在 $E_+(R)$曲线上存在极小点，给出 $H_2^+$ 的平衡键长 2.50 $a_0$(132 pm)，及基态能量 0.565 u(1480 kJ/mol)。解离能为 $E_{1s}-E_{H_2^+}=0.065$ u(170 kJ/mol)，误差 33.3%。而 $E_-(R)$曲线没有极小值，故处于激发态的 $H_2^+$ 是不稳定的，会自动释放能量解离成 $H+H^+$。虽然这里得到的解离能与实验值及 Burrau 理论计算值存在着较大的误差，但整个

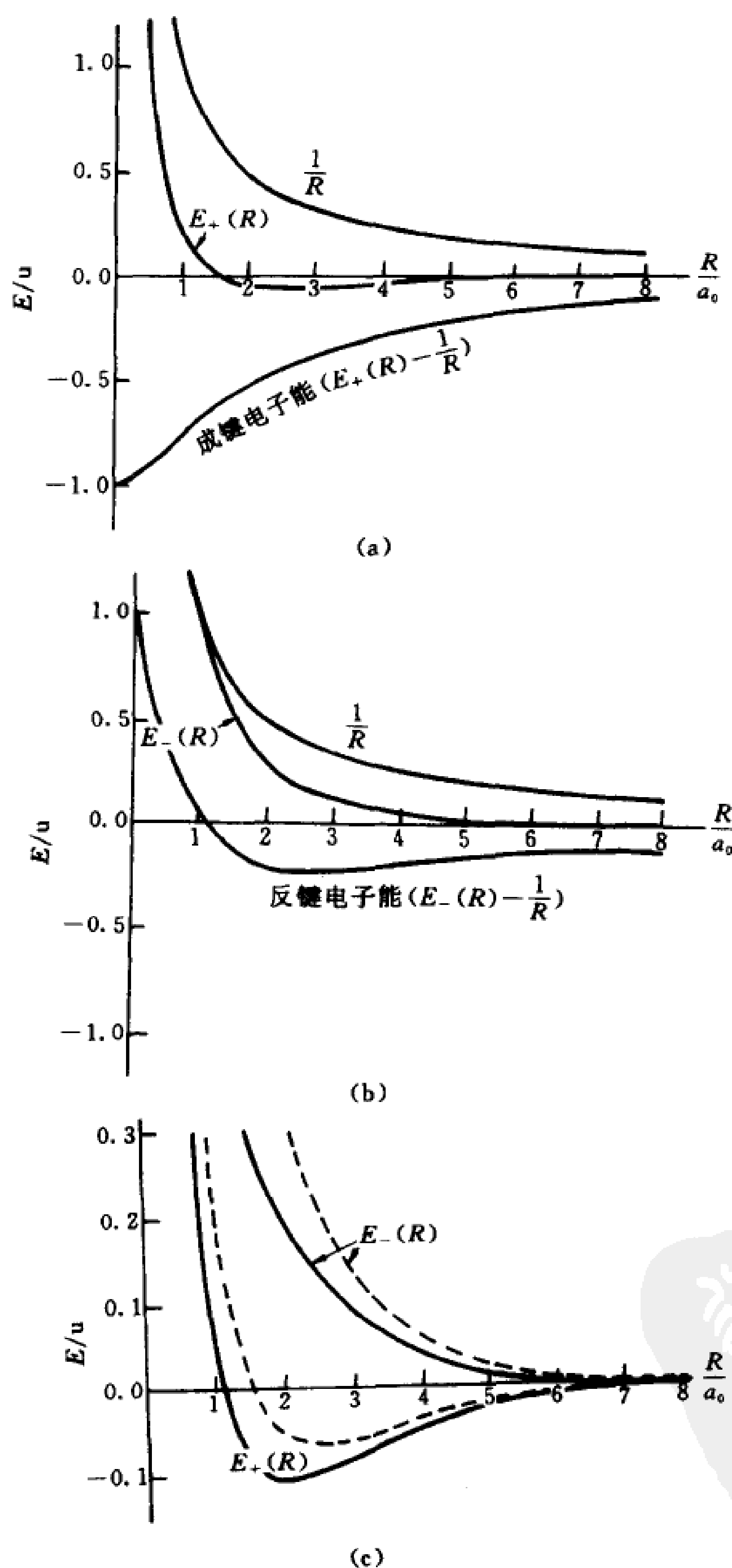



图 3.4 $H_2^+$ 的能量曲线

(a)$\psi_+$,(b)$\psi_-$,(c)LCAO 近似曲线

(虚线)和 Burrau 严格曲线(实线)

能量曲线在解释 $H_2^+$ 的稳定性上还是成功的。当然，在 LCAO 近似下，可选择其他形式的 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 如类氢原子轨道，或抛开 LCAO 近似改用其他函数形式，可得到非常好的结果。Kolos(1968 年)曾对此作过总结性的评论①。

基态和激态波函数 $\psi_+$，$\psi_-$ 可通过将重叠积分 $S_{AB}$代入(3－27)式求出，称为分子轨道，描写分子中单个电子的行为。当 $R=2$ 时，根据空间每一点的 $r_A$ 和 $r_B$ 数值，可算出 $\psi_+$ 及 $\psi_-$ 的数值。习惯上，将数值相等的点联起来，形成一组等值线(或面)，其绝对值由近核向远核衰减。图 3.5 绘出平面等值线图，绕 $z$ 轴旋转一周，得到三维等值面图。基态波函数 $\psi_+$ 像 $1s$ 轨道一样无节面，$\psi_-$ 像 $2p_z$ 轨道有一节面，分别称为成键与反键(分子)轨道。

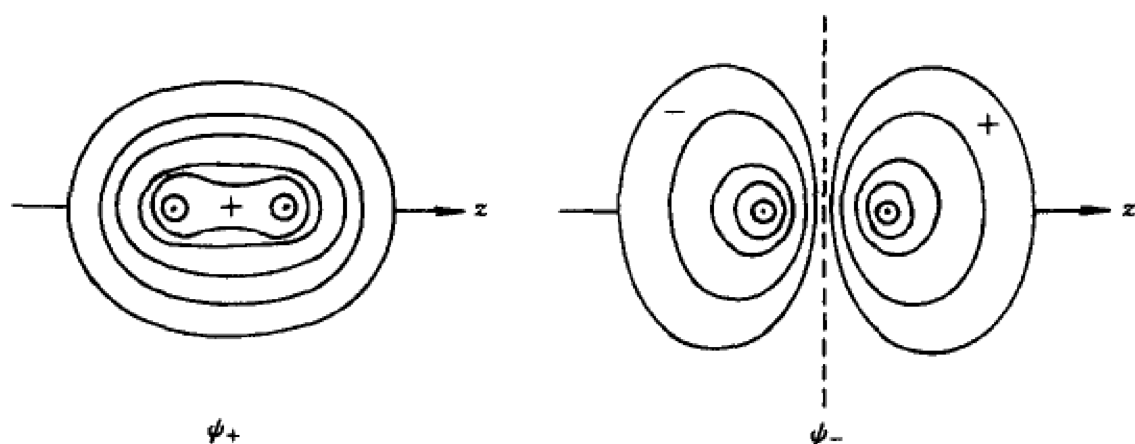



图 3.5 $H_2^+$ 的分子轨道等值线

同样地，可画出电子密度 $|\psi_+|^2$，$|\psi_-|^2$ 等值线，和上面图形类似，但 $|\psi_-|^2$的两瓣均为正值。图 3.6 绘出了沿核间联线上的 $|\psi_+|^2$(成键电荷密度)和 $|\psi_-|^2$(反键电荷密度)的变化曲线。

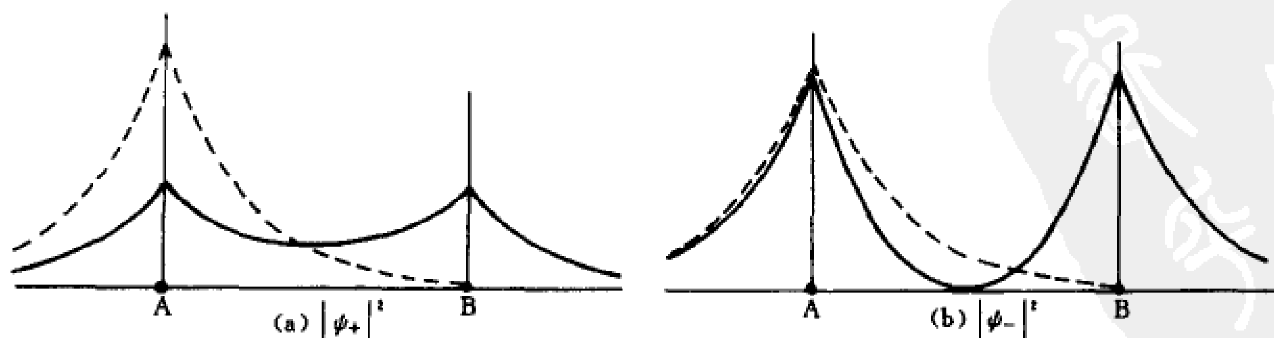



图 3.6 $H_2^+$ 沿核间轴的电子密度——$|\psi_+|^2$ 与 $|\psi_-|^2$，虚线为 $|\varphi_A(1s)|^2$

① Kolos W. Int J Quantum Chem. **1968**, **2**: **471**

图 3.6 的计算曲线显现出与静电作用一致的结果(图 3.3),虚线为 H 原子 A 的电荷密度,由于另一质子的接近,产生两种重新分配的电荷分布(分别由图中的实线描绘);对于成键态 $\psi_+$,电荷密度在键区聚集;而对反键态 $\psi_-$,键区电荷密度减少。两核之间无节面者为成键轨道,有节面者为反键轨道。成键轨道能量降低,反键轨道能量升高。由此提供了分子中成键的起源和本质的简洁图象。

### 3.2.3 氢分子

$H_2$ 的情况也很简单,与 $H_2^+$ 唯一的区别是有两个电子。根据图 3.7,它的波动方程可写成

$$\hat{H}\psi = \left[ -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \psi = E\psi \tag{3-34}$$

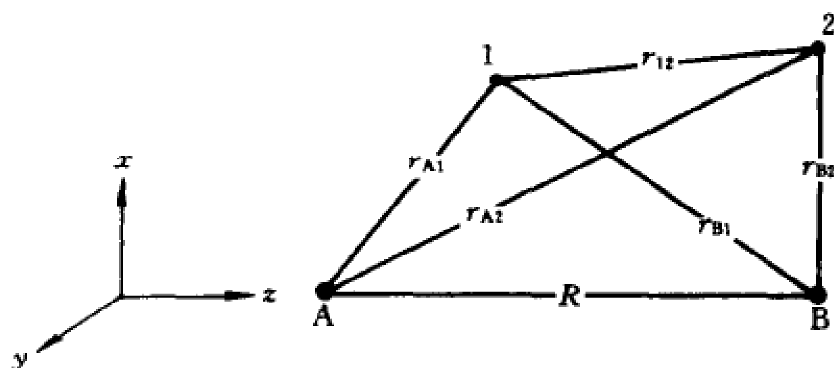



图 3.7 $H_2$ 分子中的坐标及变量

式中,下标 1,2 为电子序号;第一圆括号内为动能算符,第二圆括号中为势能项;由于势能末项所代表的电子排斥势的存在,求不出方程(3-34)的严格解。但是,我们可以对 $H_2$ 进行类似于 $H_2^+$ 的近似处理。

在轨道近似方案下,$H_2$ 的状态可表达成两个单电子态的乘积

$$\psi(1,2) = \psi_i(1)\psi_j(2) \tag{3-35}$$

式中,$i,j$ 分别表示电子 1,2 的单电子态(分子轨道)。与多电子原子的处理相类似,分子轨道可以通过各种近似方法来求得。将乘积波函数代入波动方程(3-34)式,可计算总能量曲线 $E(R)$,从而求出平衡键长及解离能。

基于 $H_2^+$ 的结果,$H_2$ 的基态可看作两个自旋反平行的电子占据成键轨道 $\psi_+$,由(3-35)与(3-27)式,可得到空间部分的波函数为

$$\psi(\sigma_g 1s)=\frac{[\varphi_{A1s}(1)+\varphi_{B1s}(1)][\varphi_{A1s}(2)+\varphi_{B1s}(2)]}{2(1+S_{AB})} \qquad (3-36)$$

式中 $\sigma_g$ 标志键轴对称的态。将(3－36)式代入(3－34)式中,通过积分运算,算出的总能量曲线示于图 3.8 中,求出平衡键长 $R_e=1.57$ u(84 pm),解离能 $D=0.0974$ u(2.65 eV 或 25.6 kJ·mol$^{-1}$);而实验键长为 1.40 u(74 pm),解离能为 0.174 u(4.75 eV 或 45.8 kJ·mol$^{-1}$)。电子密度仍如图 3.6 所示,但数值大一倍。理论计算与实验结果对比,不如 $H_2^+$ 好。经过引进有

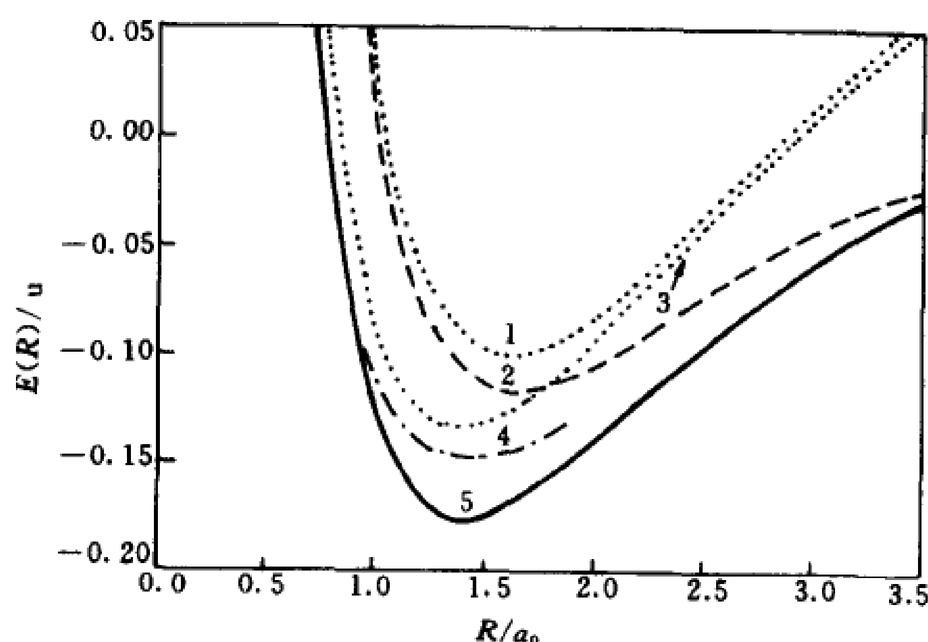



图 3.8 $H_2$ 的能量曲线

1. LCAO H(1s) + H(1s), 2. Heitler-London,

3. 改进 LCAO, 4. 混合型波函数,屏蔽原子轨道,

5. 实验曲线

效核电荷原子轨函

$$\varphi_{A1s}(1)=(\alpha^3/\pi)^{\frac{1}{2}}e^{-\alpha r_{A1}}$$

$$\varphi_{B1s}(1)=(\alpha^3/\pi)^{\frac{1}{2}}e^{-\alpha r_{B1}} \qquad (3-37)$$

计算结果得到改进,当 $\alpha$ 取最优值 1.197 时,$R_e=1.38$ u(73 pm),$D=0.1282$ u(3.49 eV 或 33.7 kJ·mol$^{-1}$),即使采用最好的 LCAO 型波函数,能量仍有 0.04 u(1.1 eV)的误差,原因是忽略了电子的相关作用。著名的 James-Coolidge 计算,采用包含象征电子相关项 $r_{12}$ 的波函数,得到了与实验一致的结果。

# §3.3 LCAO分子轨道法

## 3.3.1 线性变分法

用两个氢原子各自的 $1s$ 轨道构造 $H_2^+$ 及 $H_2$ 的近似分子 轨道或波函数，虽然精确度不高，但易于处理和推广；当对称性条件(3－15)式可利用时，波函数就被完全确定了，而无需再经过其他计算手续，从而可直接计算近似能量。然而，在一般情形下，如何确定近似波函数呢？变分原理提供了最有力的判据：由近似波函数 $\psi$ 算出的能量$E$ 总是高于波动方程的最低能量本征值$E_0$

$$E = \int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau \Big/ \int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau \geqslant E_0 \tag{3-38}$$

于是，可以通过选择近似波函数，使近似能量 $E$ 尽可能接近最低(基态)能量 $E_0$。

为简单起见，设波动方程的能量本征值为 $E_0 < E_1 < E_2 \cdots$；对应的本征函数 $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \cdots$构成正交完备集合。基于任一函数均可对完备集合展开为

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i = c_0 \varphi_0 + c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \cdots \tag{3-39}$$

由此可推证出下列不等式成立

$$\sum_i c_i^2 (E_i - E_0) \geqslant 0 \text{ 或 } \sum_i c_i^2 E_i \geqslant E_0 \sum_i c_i^2 \tag{3-40}$$

它是将(3－39)式代入(3－38)式中的结果，即(3－38)式成立。

当 $\psi$ 取一组已知函数的线性组合，组合系数起着可调参数的作用，通过改变其数值，直至使近似能量达到极小，这时就与 $E_0$ 最接近，这种求解波动方程的近似方法称为线性变分法。设

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \varphi_i = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \cdots + c_n \varphi_n \tag{3-41}$$

代入(3－38)式左端的等式，得

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} c_i c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \tag{3-42}$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j \mathrm{d}\tau, \quad S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j \mathrm{d}\tau \tag{3-43}$$

通过求(3-42)式对 $c_r$ 的偏微商,得到

$$2\sum_{i=1}^{n} c_i(H_{ir}-ES_{ir})-\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_ic_jS_{ij}\frac{\partial E}{\partial c_r}=0 \qquad (3-44)$$

为使能量极小,必要条件是$\partial E/\partial c_r=0$,故有

$$\sum_{i=1}^{n} c_i(H_{ir}-ES_{ir})=0,\quad (r=1,2,\cdots,n) \qquad (3-45)$$

这是一组包含 $n$ 个未知数 $c_1,c_2,\cdots,c_n$ 的线性齐次方程,有非零解的充分必要条件是其系数行列式为零,称为久期方程

$$|H_{ir}-ES_{ir}|=0 \qquad (3-46)$$

由此解得 $n$ 个 $E$,最小能量代表基态能量的最佳值;将 $E$ 的数值代入(3-45)式,可求出系数 $c_1,c_2,\cdots,c_n$,代入(3-41)式,即得到各个近似波函数。

### 3.3.2 简单分子轨道法

简单的 LCAO 分子轨道法忽略了波动方程中的电子排斥和核排斥势,把多电子问题还原为求单电子的轨道及能量,其哈密顿算符形式简单,对双原子分子为

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}\nabla^2-\sum_{l=1}^{2}\frac{Z_l}{r_l} \qquad (3-47)$$

其中,除动能算符外,只含核对电子的吸引势。总能量则等于各个电子所占据轨道的能量 $E_i$ 之和

$$E=\sum_i E_i \qquad (3-48)$$

其物理图象是,每个电子的运动是独立的,与其他电子无关,称独立电子模型。

在久期方程(3-46)式中,包含了两种积分:$H_{ij}$ 与 $S_{ij}$。$S_{ij}$ 为重叠积分,当 $\varphi_i,\varphi_j$ 是同一原子的原子轨道时,它们满足正交归一化条件

$$S_{ij}=\int\varphi_i\varphi_j\,\mathrm{d}\tau=\delta_{ij} \qquad (3-49)$$

当它们分属两原子时,积分是否等于零(正交),则视 $\varphi_i,\varphi_j$ 的位相和取向而定;若不等于零,其值与核间距有关,$R$ 大时 $S_{ij}$ 小。图 3.9 给出 $S_{ij}=0$ 及 $S_{ij}\neq0$ 的实例。

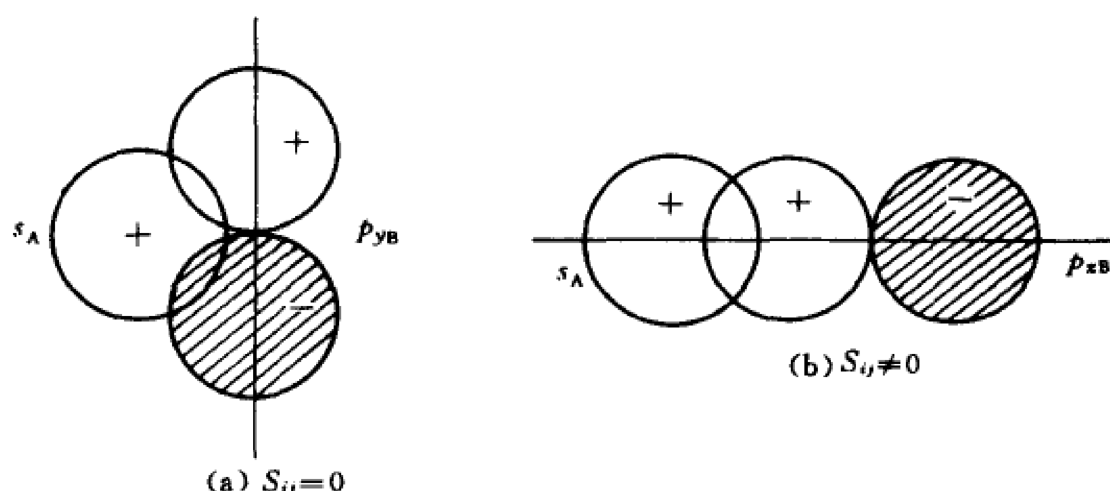



图 3.9 不同原子轨道间的重叠

$H_{ij}$与$S_{ij}$的行为相似,其值反号;根据积分函数相同或不同,可区分为库仑积分 $\alpha_i$(当 $i=j$)及共振积分 $\beta_{ij}$(当 $i\neq j$)

$$\alpha_i=\int\varphi_i^*\hat{H}\varphi_i\mathrm{d}\tau,\quad \beta_{ij}=\int\varphi_i^*\hat{H}\varphi_j\mathrm{d}\tau \tag{3-50}$$

### 3.3.3 成键原理

若两个原子 A,B 分别提供一个原子轨道参与线性组合,形成变分波函数(如(3-18)式),(3-45)式简化为二阶齐次方程组

$$(H_{AA}-ES_{AA})c_a+(H_{AB}-ES_{AB})c_b=0$$
$$(H_{AB}-ES_{AB})c_a+(H_{BB}-ES_{BB})c_b=0 \tag{3-51}$$

若原子轨函 $\varphi_A$与 $\varphi_B$形式相同,则 $H_{AA}=H_{BB}$,由(3-51)式得到的能量 $E_\pm$和成键、反键轨道仍分别由(3-28)与(3-27)式表示。如 $\varphi_A,\varphi_B$不相同,则采用(3-50)式中的符号,设 $\alpha_A\leqslant\alpha_B$,同时将 $\beta_{AB}$简写为 $\beta$,$S_{AB}$简写为 $S$,久期方程可写成

$$\begin{vmatrix}\alpha_A-E & \beta-ES\\ \beta-ES & \alpha_B-E\end{vmatrix}=0 \tag{3-52}$$

其展开式为 $E$ 的二次代数方程

$$(1-S^2)E^2-(\alpha_A+\alpha_B-2\beta S)E+(\alpha_A\alpha_B-\beta^2)=0 \tag{3-53}$$

解出能量为

$$E_{\pm}=\frac{(\alpha_A+\alpha_B-2\beta S)\mp[(\alpha_A-\alpha_B-2\beta S)^2-4(1-S^2)(\alpha_A\alpha_B-\beta^2)]^{1/2}}{2(1-S^2)}$$

(3－54)

由于在分子中,重叠积分 $S$ 的数值较小,大约等于 0.3,所以从(3－54)式中略去重叠积分(即 $S=0$)不会影响定性结论。这时(3－54)式简化为

$$E_{+}=\alpha_A-h,\quad E_{-}=\alpha_B+h$$

$$h=\frac{1}{2}\{[(\alpha_B-\alpha_A)^2+4\beta^2]^{1/2}-(\alpha_B-\alpha_A)\}\geqslant 0 \qquad (3-55)$$

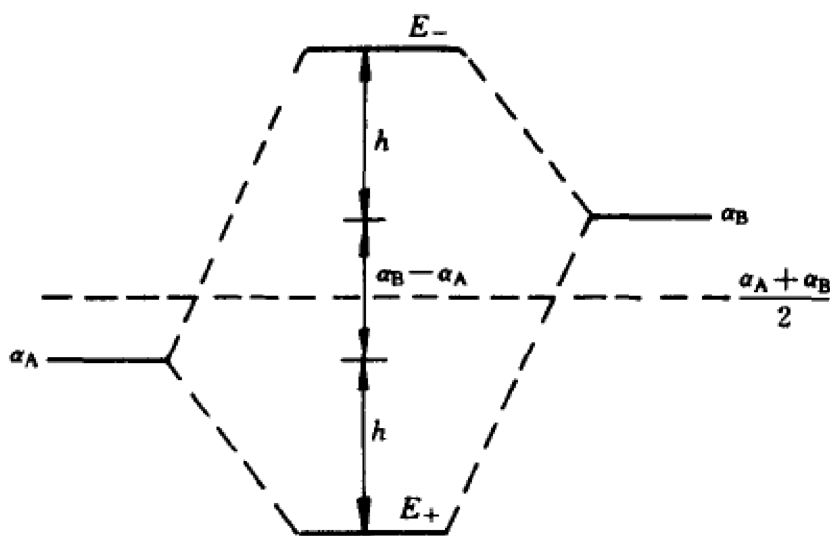



图 3.10 成键与反键轨道能级图

当 $R\to\infty$ 时,$\beta=0$,从而 $h$ 也等于零;于是,$E_{+}=\alpha_A$,$E_{-}=\alpha_B$,表明原子 A 与 B 不成键;一般情形下,$h>0$,$E_{+}$ 为成键分子轨道能量,$E_{-}$ 为反键分子轨道能量,见图 3.10。

与此同时,由(3－51)式求出

$$\left(\frac{c_b}{c_a}\right)_{+}=-\left(\frac{c_a}{c_b}\right)_{-}=k=h/(-\beta),\quad 0\leqslant k\leqslant 1$$

$$\psi_{+}=N_{+}(\varphi_A+k\varphi_B),\quad \psi_{-}=N_{-}(k\varphi_A-\varphi_B) \qquad (3-56)$$

式中 $N_{+}$,$N_{-}$ 为归一化常数,成键轨道为同位相组合,无节面;反键轨道为反位相组合,存在节面。

(3－55)式或图 3.10 提供了两个原子的轨道 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 有效地组成分子轨道的条件,$h\neq 0$ 且越大越好。于是,$\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 成键的条件(即成键三原

则)是

(1)$\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 在各自原子中能量相接近。因为 $\alpha_A=\alpha_B$ 时,$h$ 数值最大;

(2)$\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 的重叠大。因为重叠越大,$|\beta|$越大,$h$ 值也越大;

(3)$\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 对于分子轴 AB 应有相同的对称性,以保证 $\beta\neq0$,从而 $h\neq0$。凡使 $\beta=0$(或 $S=0$)的 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 不能组成分子轨道,称为被禁阻的;否则,为允许的。以下给出 $s,p,d$ 轨道中成键允许类型的四种例子

$$\varphi_A: s, p_z, d_{z^2} \qquad \varphi_B: s, p_z, d_{z^2}$$

$$p_x, d_{xz} \qquad p_x, d_{xz}$$

$$p_y, d_{yz} \qquad p_y, d_{yz}$$

$$d_{x^2-y^2} \qquad d_{x^2-y^2}$$

以上三个判据也称为分子轨道理论的成键三原则。

# §3.4 同核双原子分子

## 3.4.1 分子轨道的构造和分类

用分子轨道法讨论双原子分子的电子结构时,根据泡利原理,每一轨道可填充两个电子;当电子数增加时,必须用多个分子轨道来描述分子成键。这些分子轨道可根据 LCAO 方法由 AB 分子的原子轨道 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 重新组合获得;对于同核分子,可以取相同的 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$,通过 $\varphi_A\pm\varphi_B$ 产生一对分子轨道,其完整形式由(3-27)式及(3-28)式表征。(3-28)式中的 $H_{AA}=\alpha$,$H_{AB}=\beta$ 为负值,$S_{AB}=S$ 为小于 1 的正值,$E_\pm$ 可改写为

$$E_+=\alpha+\frac{\beta-\alpha S}{1+S},\quad E_-=\alpha-\frac{\beta-\alpha S}{1-S} \tag{3-57}$$

已知$(\beta-\alpha S)$是负值,则容易看出$(\alpha-E_+)<(E_--\alpha)$,表明反键能级升高值比成键能级的降低值大。

对于 $He_2$,成键轨道与反键轨道上各占有两个电子,根据上述结论,总能量比两个孤立的 He 原子大,由此说明 $He_2$ 不能存在。

对于同核双原子分子可以仿照并推广氢分子的 LCAO 处理:将一对 $1s$ 原子轨道组合成 $\sigma_g1s$,$\sigma_u1s$ 分子轨道;将一对 $2s$ 轨道组合成 $\sigma_g2s$,$\sigma_u2s$ 分

子轨道；将一对 $2p_z$ 轨道组合成 $\sigma_g 2p$，$\sigma_u 2p$ 分子轨道；将一对 $2p_x$（或 $2p_y$）组合成 $\pi_g 2p$，$\pi_u 2p$ 分子轨道等。这里采用的是同核双原子分子中的分类符号，与原子结构中用量子数 $l$，$m$ 等表征电子异曲同工。原子结构中，$s$，$p$，$d$，…代表角量子数 $l=0,1,2,\cdots$ 的单电子态，来源于电子运动的力场具有球对称性，它的几何图象乃是绕通过原子核的任一轴随意转动时，原子保持不变；双原子分子存在类似的对称性，简述如下。

(1) 以分子轴为 $z$ 轴（图 3.1），则绕 $z$ 轴转动任何角度 $\phi$，分子是不变的。类似于原子中角动量 $z$ 分量的量子化，对双原子分子也同样存在，故有 $L_z = \pm\lambda\hbar$，$\lambda=0,1,2,\cdots$，对应的光谱学符号为 $\sigma,\pi,\delta,\cdots$，波函数中的有关部分为 $e^{\pm i\lambda\phi}$。易知 $\sigma$ 态与 $\phi$ 无关，波函数为圆柱轴对称形。$\pi$ 为二重简并态，对应于 $e^{\pm i\phi}$，也可用等价的实波函数 $\sin\phi$ 及 $\cos\phi$ 代替，函数的几何形状相似，分别以 $xz$，$yz$ 面为节面，对称性与 $p_y$，$p_x$ 类似。$\delta$ 也是二重简并态，$e^{\pm i2\phi}$ 的等价函数 $\sin2\phi$，$\cos2\phi$ 各有一组垂直节面，相差 90°，类似于 $d_{xy}$ 与 $d_{x^2-y^2}$。

(2) 同核双原子分子的中点为对称中心，中心反演使点 $(x,y,z)$ 与 $(-x,-y,-z)$ 对换，而分子保持不变。与讨论 $H_2^+$ 的 A，B 核对换不变性一样，波函数必须满足

$$\psi(-x,-y,-z) = \pm\psi(x,y,z) \tag{3-58}$$

分别称为偶（宇称）态与奇（宇称）态，符号为 g 及 u。

(3) 包含 $z$ 轴的平面反映，也使双原子分子不变，对应的也是偶态与奇态，用符号 +、- 表示，但只在分子的谱项分类中应用。

利用量子数 $\lambda$ 及反演对称性使同核的双原子分子的单电子态分类为 $\sigma_g,\sigma_u,\pi_u,\pi_g,\cdots$。当同种态重复出现时，符号前添加指标 $n$（$n=1,2,3,\cdots$），如 $n\sigma_g$ 等，能量高的指标大。有时，则以参与组合的原子轨道类别来区分它们，如 $\sigma_g 1s$，$\sigma_g 2s$ 等；尤其当 $R$ 比较大时，分子轨道更多地保留了原子轨道的特性，这种表示方式较适宜。

图 3.11 给出了由 $2s$，$2p$ 原子轨道组成的分子轨道及其分类。每一对组合均生成一个成键和一个反键轨道，$\sigma_g$，$\pi_u$，$\delta_g$ 为成键类，$\sigma_u$，$\pi_g$，$\delta_u$ 为反键类。

### 3.4.2 能级序列

分子轨道对应的能级序列提供了按电子填充规则来推测分子结构的依据。虽然随着计算机及软件的广泛应用，现时已有足够多的计算数据供利

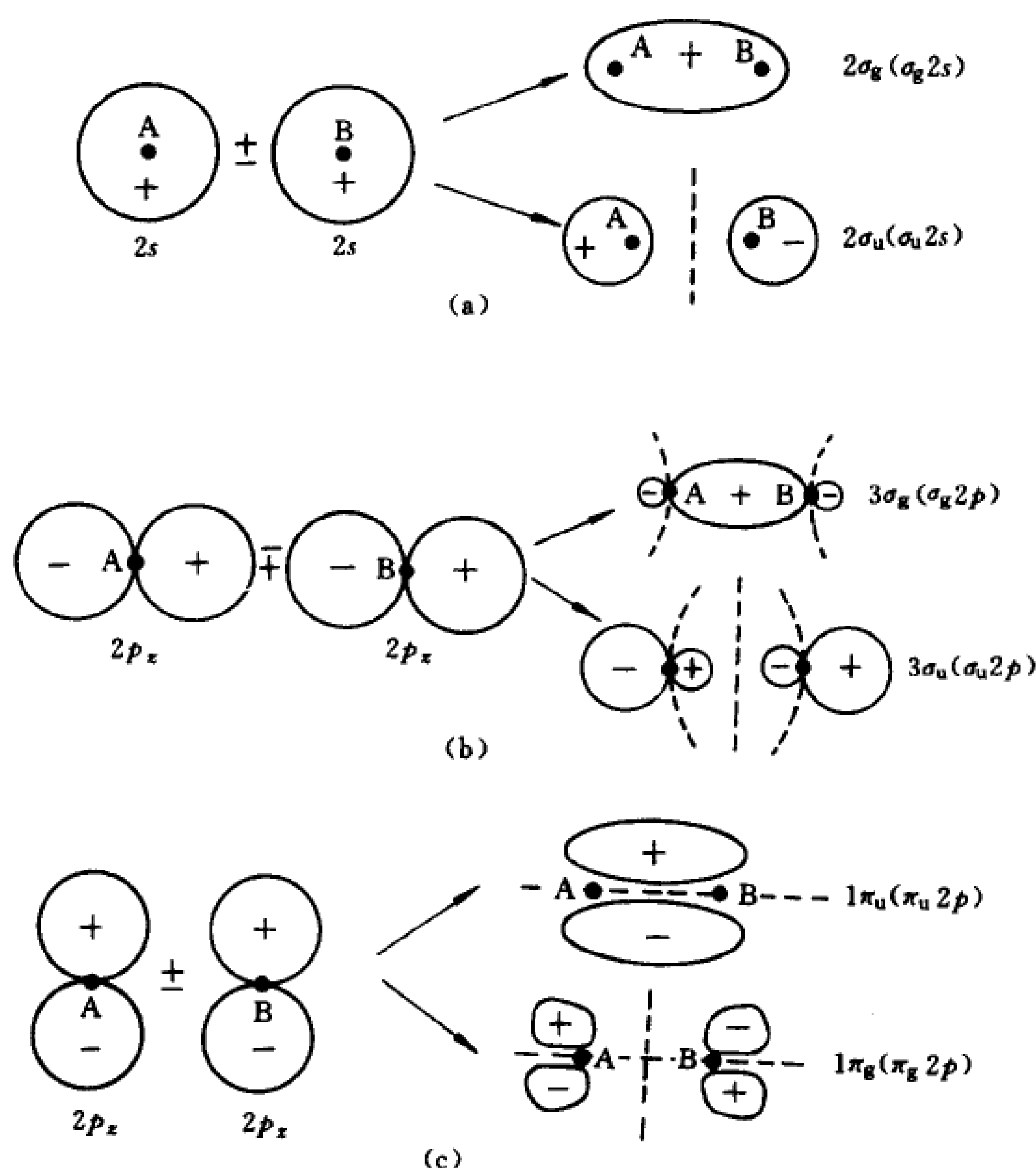



图 3.11 两个同种原子轨道组合为成键与反键分子轨道

(a)$2s+2s$,(b)$2p_z+2p_z$,(c)$2p_x+2p_x$

(等价组分的 $2p_y+2p_y$ 被省略,虚线代表节面)

用;但是,从历史的发展来看,依靠模型和实验数据的分析,作出了成功预测的实例也是屡见不鲜的。双原子分子能级序列的正确结果就是 Mulliken (1932 年)从研究分子光谱中首先猜想出来的。

同核双原子分子最可能的能级序列有两种,如图 3.12(a)与(b)所示,或表示为

$$1\sigma_g<1\sigma_u<2\sigma_g<2\sigma_u<3\sigma_g \gtreqless 1\pi_u<1\pi_g<3\sigma_u$$

注意其中的能级 $3\sigma_g$ 与 $1\pi_u$ 可能颠倒,$R$ 较大时,有 $3\sigma_g<1\pi_u$,而当 $R$ 减小时,则产生 $3\sigma_g>1\pi_u$。这一差别并不影响 $Li_2$,$Be_2$ 等的电子结构,但从 $N_2$ 的化学惰性、谱学行为及其短键长(109 pm)来看,它只能符合能级序列(b)的要求,即应表现出有稳定的闭壳层结构(见表 3.2),而与序列(a)

相矛盾。

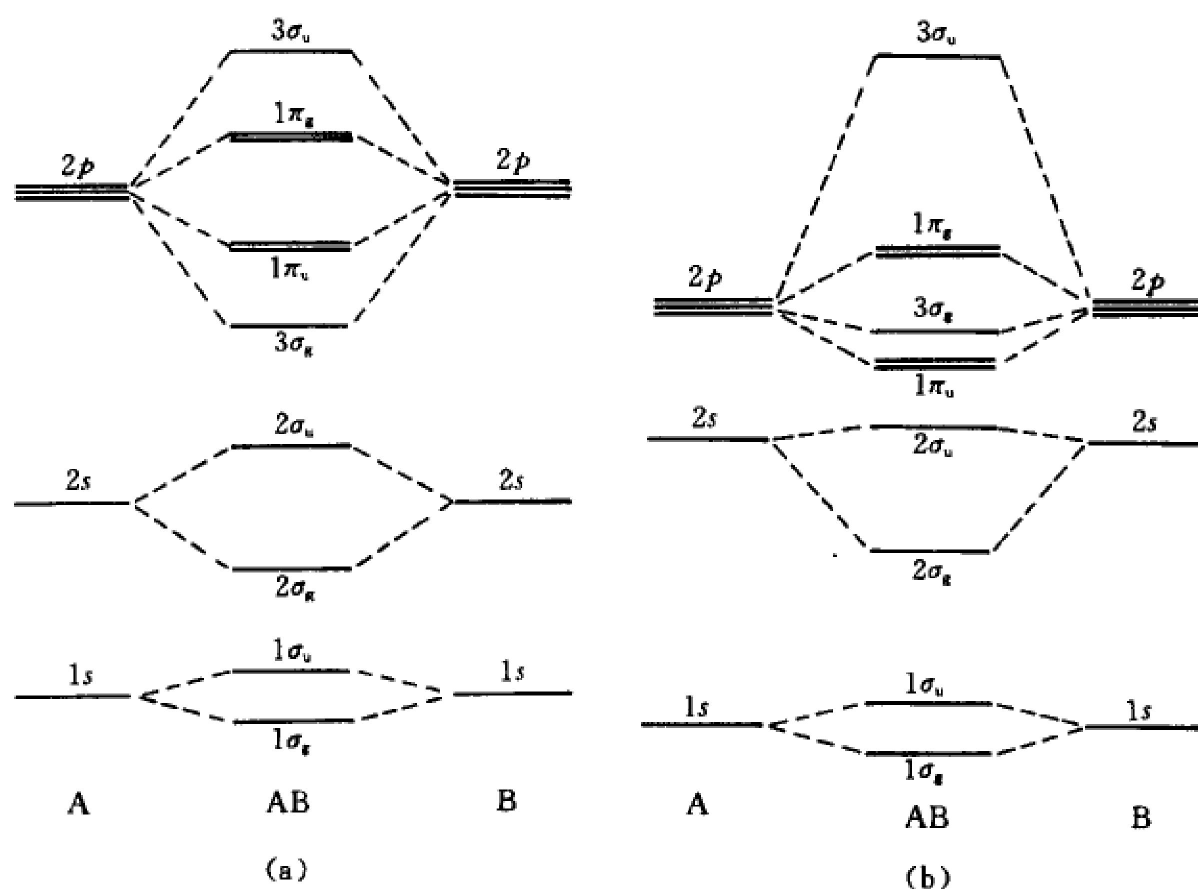



图 3.12 同核双原子分子的能级图

(a)长键,(b)短键

### 3.4.3 轨道对称性相关

在 $H_2^+$ 的讨论中,我们曾从 $R\to\infty$ 时的分离体系 $H+H^+$ 的电子态——原子轨道,去寻找 $H_2^+$ 的电子态——分子轨道;仔细考察 $H_2^+$ 的成键与反键轨道时,发现它们分别具有原子轨道 $s$ 与 $p_z$ 的节面特征。这说明随着 $R$ 的连续变化,分子轨道的某种不变性隐含在联合原子($R=0$)及分离原子($R\to\infty$)之中。这种不变性来源于同核双原子分子的轴对称性及反演对称性,当 $R$ 改变时,轨道量子数 $\lambda$ 与奇偶性[见(3-58)式]始终保持不变。于是,将联合原子的单电子态按能级大小置于左端($R=0$),分离原子的单电子态置于右端($R\to\infty$),相同 $\lambda$ 及相同奇偶性的态互相关联,并遵守以下规则

(1) 能量最低原则:联合原子轨道自下而上与能量最接近的分离原子轨道相关联;

(2) 不相交规则:量子数 $\lambda$ 与奇偶性全同的联线不能相交。

后者是假设不发生偶然简并时的必然推理。所谓偶然简并是指 $\lambda$ 与奇偶性全同的两个态，能量相同。图 3.13 为同核双原子分子的轨道相关图，左端的联合原子轨道能级在核间距 $R$ 由零增大时开始劈裂，它们按量子数 $\lambda$ 及 g,u 来分类。由于 $R\approx0$ 时，分子轨道与原子轨道很接近，故保留 $1s,2s,2p,\cdots$ 符号以区别同类分子轨道，能级次序为

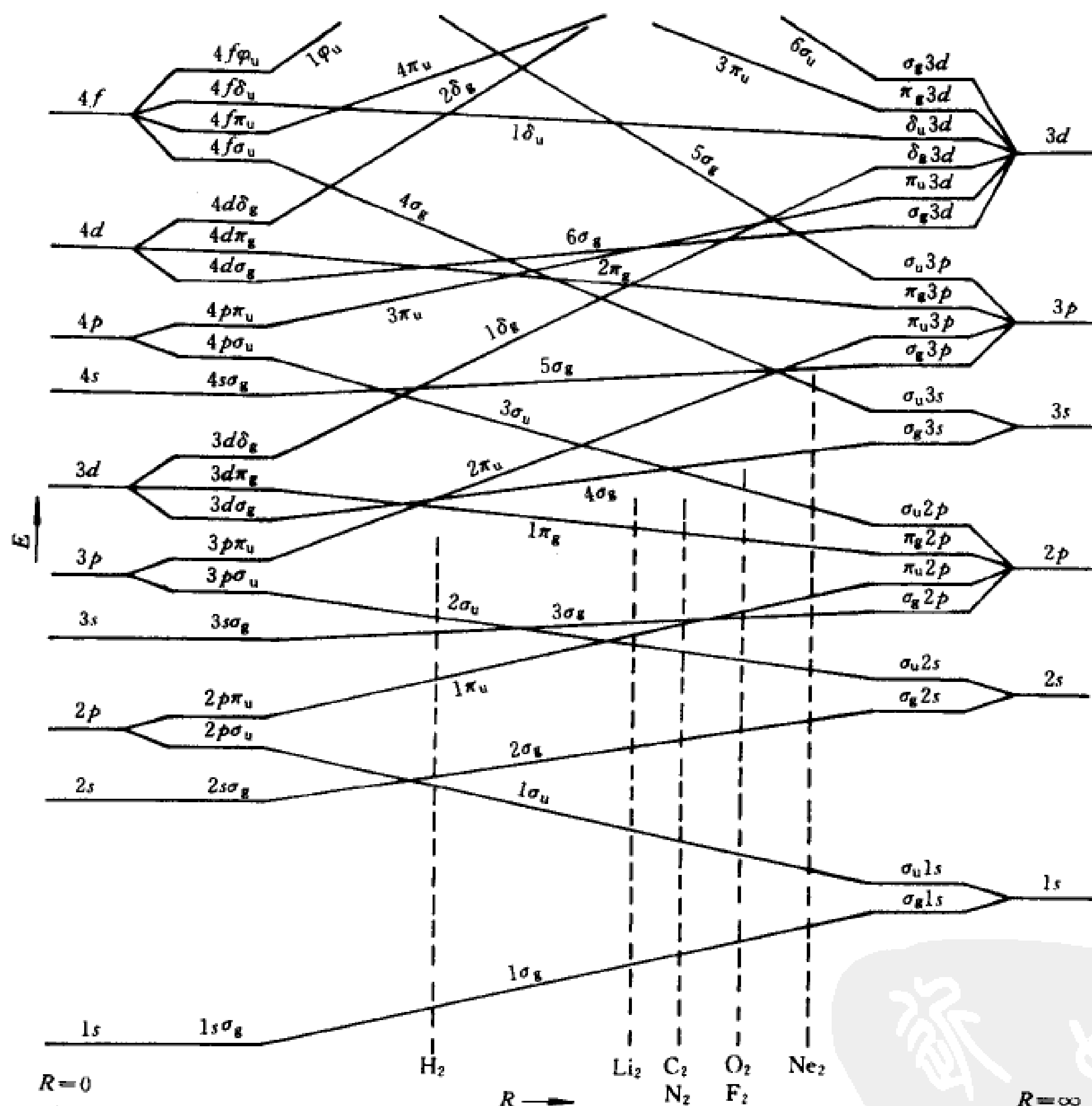



图 3.13 同核双原子分子的轨道相关图

$$1s\ \sigma_g<2s\ \sigma_g<2p\ \sigma_u\sim2p\ \pi_u<3s\ \sigma_g<3p\ \sigma_u\sim3p\ \pi_u<\cdots$$

右端为两组等同的原子轨道，当由核间距无限大向有限键长变化时，逐渐形成一系列成键与反键分子轨道对，如 $\sigma_g1s$，$\sigma_u1s$ 等，能级次序的排列为

$$\sigma_g1s\sim\sigma_u1s<\sigma_g2s\sim\sigma_u2s<\sigma_g2p\sim\pi_u2p\sim\pi_g2p\sim\sigma_u2p<\cdots$$

按相关规则联线后，由于联合原子的能级序列与分离原子能级序列在整体水平上的差异，联线随核间距 $R$ 变小而上升、下降，显示出各分子轨道的成键、反键特性。从图 3.13 中容易看出，随着 $R$ 的变小，能级序列中 $3\sigma_g$ 与 $1\pi_u$ 次序逆转，对应于由图 3.12 中的(a)转变为(b)。

虽然，相关图图 3.13 不是严格的定量描述，但相当合理地提供了由核间距的大小来确定分子的能级序列，如虚线所标示。根据泡利原理，将电子按能量最低原理依次填入各分子轨道，由诸轨道的成键与反键特征及壳层结构——填满的闭壳层还是未填满的开壳层，便可以对分子的性质作定性的推测。

### 3.4.4 基态结构和性质

有了确定的能级序列，根据填充电子数便可推出各同核双原子分子的基态组态及谱项，列于表 3.2。表中也列出了键级，它是指净成键电子对数，因为一个成键电子与对应的一个反键电子的能量效应可以近似抵消，如 $He_2$ 中的 $(1\sigma_g)^2$ 与 $(1\sigma_u)^2$ 抵消，净键级为零。故键级可以简单地用来识别两原子之间是以单键、还是以双键或三键相互结合。表 3.2 也收集了解离能和平衡键长的实验数据。这些结果符合传统的化学观念，键级越大，分子越稳定，相应地，解离能大，键长小。在所列的分子中，$N_2$ 的键级为 3，最为稳定；$He_2$，$Be_2$，$Ne_2$ 键级为 0，最不稳定，从而不能存在。的确，不仅惰性气体均为单原子气体，金属铍在 2970 ℃时气化，也呈单原子状态。

表 3.2 同核双原子分子的基态($H_2$→$Ne_2$)

| 分子 | 电子组态 | 谱项 | 键级 | $D_e$/eV | $R_e$/pm |
|---|---|---|---|---|---|
| He | $(1\sigma_g)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ | 1 | 4.748 | 74.12 |
| $He_2$ | $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ | 0 | | |
| $Li_2$ | $KK(2\sigma_g)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ | 1 | 1.14±0.3 | 267.25 |
| $Be_2$ | $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ | 0 | | |
| $B_2$ | $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$ | $^3\Sigma_g^-$ | 1 | 0.3±0.2 | 159.0 |
| $C_2$ | $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ | $^1\Sigma_g^+$ | 2 | 6.24±0.22 | 124.25 |
| $N_2$ | $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ | 3 | 9.76±0.00 | 109.4 |
| $O_2$ | $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ | $^3\Sigma_g^-$ | 2 | 5.116±0.004 | 120.75 |
| $F_2$ | $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ | $^1\Sigma_g^+$ | 1 | 1.604±0.1 | 140.9 |
| $Ne_2$ | $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ | 0 | | |

$KK$ 指填充内层 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$，对应两原子的 $(1s)^2$ 壳层

让我们根据表3.2进一步讨论同核双原子分子的结构与性质的关系。虽 $He_2$ 不存在,但 $He_2^+$ 具有组态 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$,键级为0.5,与 $H_2^+$ 相似,故有存在可能,实验上已测出解离能约为2.5 eV。$Li_2$ 的键级为1,键长偏大,解离能偏小,是一种弱键;这与下列的事实相符,即锂蒸气的主要成分为Li原子,$Li_2$ 仅占少量。$C_2$ 存在于火焰或过热的含C体系中,与 $C_3$,$C_4$,$C_5$ 等分子共存。众所周知,室温下C以共价晶体如石墨或金刚石的形式存在,而不是以 $C_2$ 存在,这可解释为 $C_2$ 的最高占据轨道(HOMO)$1\pi_u$ 与最低空轨道(LUMO)$3\sigma_g$ 的间隙很小,电子易于激发,使 $C_2$ 很活泼,易发生各种聚合反应。$B_2$ 只存在于高温气态,室温下硼为固态半导体,原因与 $C_2$ 类似。与此相反,$N_2$ 在室温下以气态存在,其固态为分子晶体,这表示 $N_2$ 是惰性分子。这是因为它具有三重键的闭壳层基态电子组态,且HOMO—LUMO间隙大,它的最高占据轨道是非简并的 $3\sigma_g$,而不是简并的 $1\pi_u$,并为光谱及电子能谱实验结果所证实。

$O_2$ 的最高占据轨道 $1\pi_g$ 只填两个电子,根据Hund规则,基态($s=1$)为三重态,具有顺磁性,$1\pi_g$ 的反键特性由氧离子的键长变化得到证实,见表3.3。$F_2$ 的 $1\pi_g$ 轨道填满,具有闭壳层结构,是稳定分子,化学活性类似于 $O_2$,与 $1\pi_g$ 为反键轨道有关。

**表3.3 氧离子的基态数据**

| 物种 | 基组态 | 键级 | $R_e$/pm | $D_0$/eV |
|---|---|---|---|---|
| $O_2^+$ | $\cdots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1$ | 2.5 | 111.7 | 6.662 |
| $O_2$ | $\cdots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ | 2 | 120.8 | 5.116 |
| $O_2^-$ | $\cdots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3$ | 1.5 | 133 | 4.07 |
| $O_2^{2-}$ | $\cdots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ | 1 | 149 | |

# §3.5 异核双原子分子

## 3.5.1 与同核双原子分子的比较

从对称性看,异核双原子分子不存在反演中心,但对绕分子轴的旋转操作仍保持不变,故 $\lambda$ 是好量子数。波函数分类为 $n\sigma$,$n\pi$,$n\delta$,$\cdots$,$\lambda$ 值相同的轨道,$n$ 越大能量越高。分子轨道由(3-56)式给出,其中 $0\leqslant k\leqslant1$,意味着成键轨道 $\psi_+$ 中 $\varphi_A$ 的系数大于 $\varphi_B$ 的系数,电子密度偏向A核。同理,反

键轨道 $\psi_-$ 中 $\varphi_B$ 的系数大于 $\varphi_A$，电子密度偏向 B 核(图 3.14)。与此同时，能级公式(3－55)中的位移值 $h$ 与 $\beta^2$ 成比例(见本章习题 11)，且随差值 $\alpha_B-\alpha_A$ 的增大，$h$ 趋向于 0，分子轨道能量 $E_+$ 与 $E_-$ 分别趋近于 A,B 原子轨道能量 $\alpha_A$ 与 $\alpha_B$。

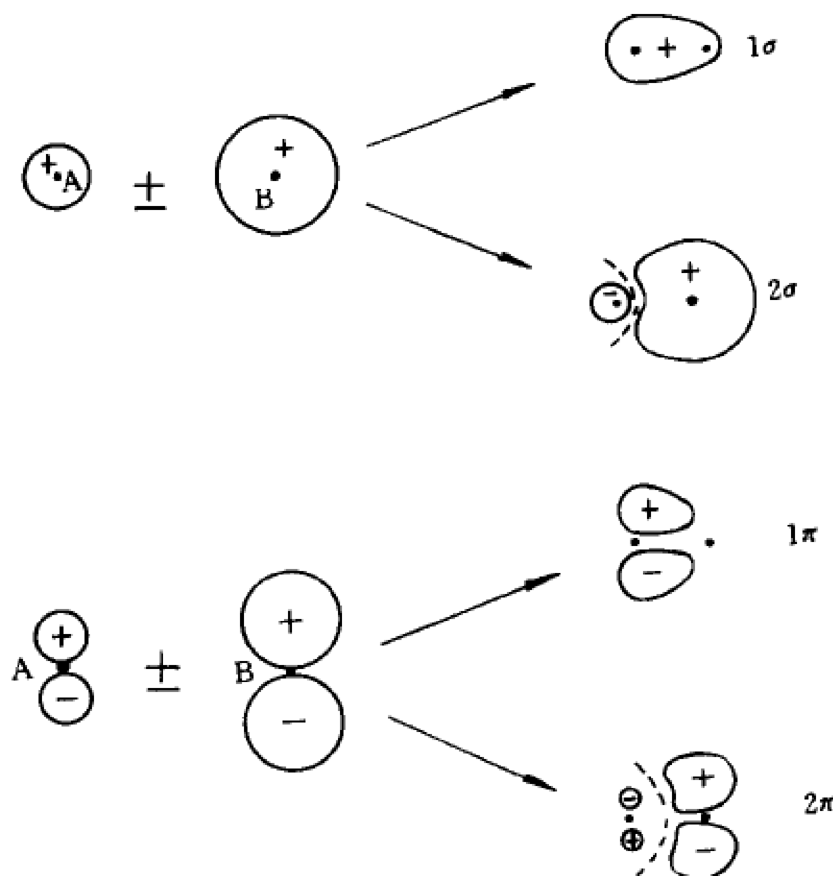



图 3.14 异核双原子分子轨道

在图 3.10 中，$\alpha_A<\alpha_B$，表明在异核分子中原子 A 比原子 B 更易获得电子，即 A 的电负性比 B 的电负性大。概而言之：在一个异核双原子分子中，成键轨道以电负性较大的原子的原子轨道为主要成分，反键轨道则以电负性较小的原子的原子轨道为主要成分。全部电子填充的结果，使得电荷分配不均，导致异核分子产生极性，具有非零偶极矩。

能级序列也可通过相关图获得。与同核分子不同之处是分离原子的两组能级不再重合，且相互间的距离与核电荷 $Z_A$,$Z_B$ 有关，因而相关图的形式不是唯一的。图 3.15 为两组原子能级比较接近的相关图，适用于 C,N,O 等组成的异核双原子分子。图中虚线表示 CO,NO 等分子键长在 120 pm 附近的能级序列

$$1\sigma<2\sigma<3\sigma<4\sigma<1\pi<5\sigma<2\pi<6\sigma<\cdots$$

表 3.4 列出了一些异核双原子分子的结构数据。其中 HF 的能级序列与

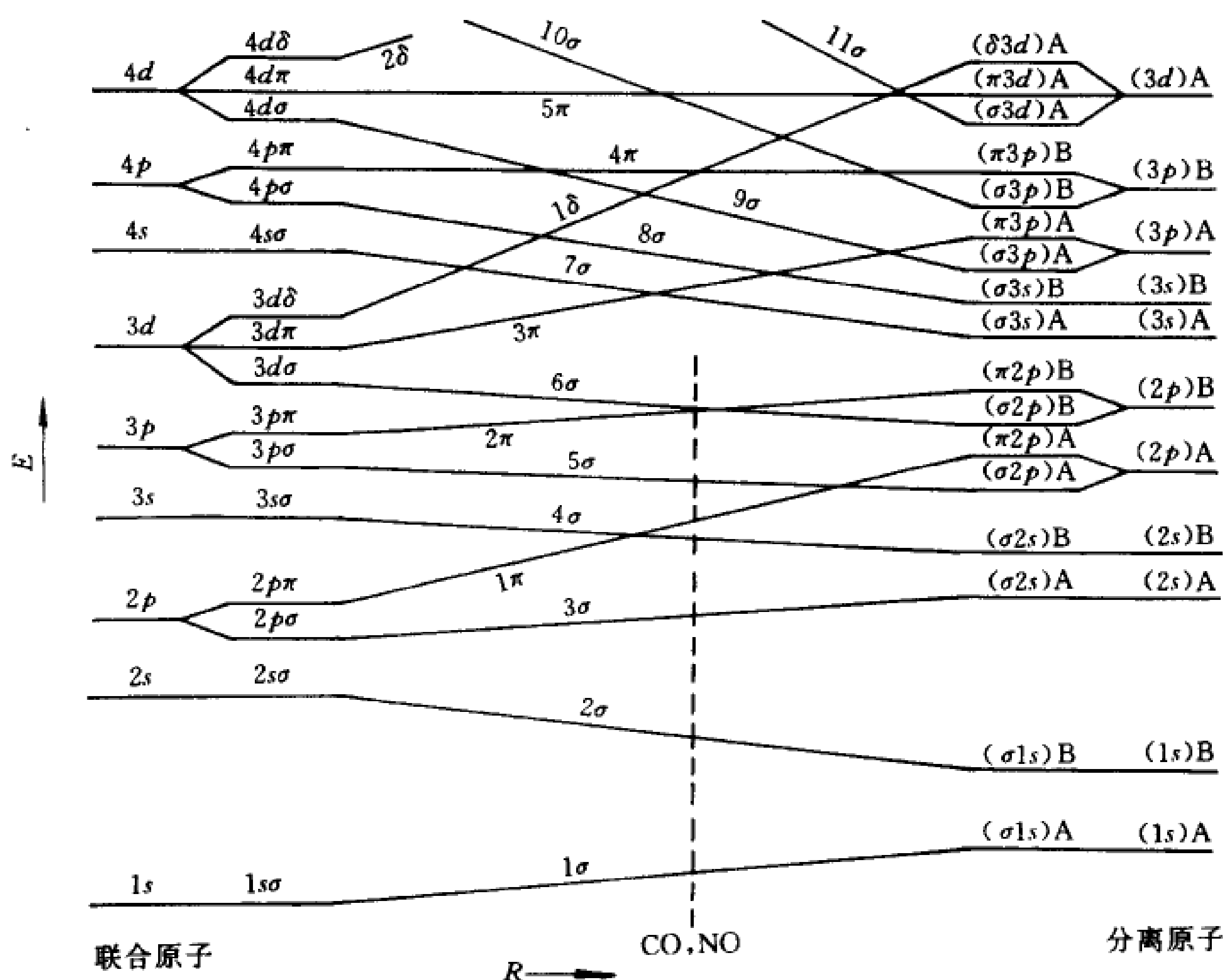



图 3.15 异核双原子分子相关图

CO,NO 不同,原因是组成原子 H 的 $1s$ 能级偏高,即

$$1s(\mathrm{F})<2s(\mathrm{F})<2p(\mathrm{F})<1s(\mathrm{H})<3s(\mathrm{F})$$

该分子的 $1\sigma$ 分子轨道相当于 F 的 $1s$ 轨道,$2\sigma$ 相当于 F 的 $2s$ 轨道,$3\sigma$ 轨道则为 H 的 $1s$ 轨道与 F 的 $2p_z$ 轨道组合成的成键轨道,$1\pi$ 轨道相当于 F 的 $2p_x$,$2p_y$ 轨道……。

**表 3.4 一些异核双原子分子的基态数据**

| 分子 | 基组态 | 谱项 | $R_e$/pm | $D_e$/eV | $\mu$/D[1] |
|---|---|---|---|---|---|
| LiH | $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$ | $^1\Sigma^+$ | 159.5 | 2.515 | 5.88 |
| HF | $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$ | $^1\Sigma^+$ | 91.7 | 6.11 | 1.82 |
| CO | $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ | $^1\Sigma^+$ | 112.8 | 11.09 | 0.112 |
| NO | $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)$ | $^2\Pi$ | 115.0 | 10.6 | 0.16 |

1) $\mu$:偶极矩实验值,$1\mathrm{D}=3.33563\times10^{-30}\ \mathrm{C\cdot m}$。

### 3.5.2 相关规则的评价

虽然相关图非常有用,能够说明分子轨道与核间距的关系,并给出能级序列,但不能说明解离产物($R\to\infty$)的正确电子组态。例如,对四电子分子LiH,按图3.15,它的电子组态为$(1\sigma)^2(2\sigma)^2$,在$R\to\infty$时还原为$(1s_A)^2(1s_B)^2$,相当于发生如下异裂过程



$$LiH \to Li^+ + H^-$$

而不是实验观测到的均裂成锂原子和氢原子,其组态为$(1s_A)^2(2s_A)^1(1s_B)^1$



$$LiH \to Li[(1s)^2(2s)^1] + H[(1s)^1]$$

同样,由图3.13可推出$H_2$的解离产物中H+H与$H^+ + H^-$各占一半,也与实验事实相违背。但这是分子轨道理论本身的固有缺陷,而不是相关图的问题。这一点以后还有机会再论及。

还应指出,我们仅涉及一个分子轨道由两个原子轨道组合的讨论,这等于假设了$\varphi_A$与$\varphi_B$的能量比较接近,而其他原子轨道或因能量间隔大,或因不具备沿分子轴相同的对称性条件,对$\varphi_A,\varphi_B$组合成分子轨道没有影响。事实上,这一假设并不一定成立,$2s$与$2p_z$轨道能量接近,且相对于键轴具有相同的旋转不变对称性,故它们可以同时参与组成同一$\sigma$分子轨道,从而产生了轨道"杂化"。关于杂化的概念将在往后的章节中讲述。

## §3.6 电子对波函数(价键)法

### 3.6.1 氢分子波函数

前面曾指出相关图不能正确预言双原子分子均裂为原子的过程,这个缺陷来源于分子轨道法中电子是独立地运动的假设。为此,再考察$H_2$的基态波函数(3-36)式在$R\to\infty$时的行为;由于重叠积分$S_{AB}\to 0$,(3-36)式简化为

$$\lim_{R\to\infty}\psi=\frac{1}{2}[1s_A(1)1s_A(2)+1s_A(1)1s_B(2)+1s_B(1)1s_A(2)+1s_B(1)1s_B(2)] \tag{3-59}$$

式中,已将原子轨道简写成$1s_A(i),1s_B(i)$,$i=1,2$代表电子的空间坐标。概率密度函数为

$$\lim_{R\to\infty}|\psi(1,2)|^2=\frac{1}{4}\{[1s_A(1)]^2[1s_A(2)]^2+[1s_A(1)]^2[1s_B(2)]^2+[1s_B(1)]^2[1s_A(2)]^2+[1s_B(1)]^2[1s_B(2)]^2\} \tag{3-60}$$

在取平方的过程中，所有交叉项均含因子 $1s_A(i)1s_B(i)$，$i=1,2$，在 $R\to\infty$ 时，它们都趋于 0，故不出现在(3-60)式中。若对两个电子积分，则有

$$\lim_{R\to\infty}\int|\psi(1,2)|^2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2=\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}=1 \tag{3-61}$$

其中，第一项代表两个电子在原子 A 上的概率，第二、三项为电子分属 A，B 原子的概率，第四项则是两个电子同属原子 B 的概率。每一项均为 0.25，这说明了由(3-59)式所表征的态中，中性原子 $H(1s^1)+H(1s^1)$ 的成分与离子 $H^-(1s^2)+H^+$ 的成分各占一半。可以估算出后者的能量比前者高出 12.85 eV，这可以从 $H(1s^1)$ 的电离能为 13.60 eV 和电子亲合势为 0.75 eV 算出来。离子态的等概率出现，使分子轨道计算在 $R>R_e$ 后，产生的误差越来越大。

事实上，从(3-59)式中略去首尾项后，剩余部分正确地描绘了分离原子的波函数极限

$$\psi_+=\lim_{R\to\infty}\psi(1,2)\propto[1s_A(1)1s_B(2)+1s_A(2)1s_B(1)] \tag{3-62}$$

其中，每一乘积项同等地描述两个独立的氢原子 1$s$ 轨道上的电子，具有二倍氢原子的能量。原因说明如下。

若一个体系由两个无相互作用的两部分 A 和 B 部分组成，则体系的哈密顿算符可取下列形式

$$\hat{H}=\hat{H}_A+\hat{H}_B \tag{3-63}$$

设 A 的可能状态由量子数记号 $i$ 来表征，相应的波函数为 $\psi_i^A(i=1,2,\cdots)$，B 的状态波函数为 $\psi_j^B$，则整个体系的可能状态由如下乘积来表征

$$\psi_{ij}^{AB}=\psi_i^A\psi_j^B \tag{3-64}$$

对应的本征态能量具有加和性

$$E=E_i^A+E_j^B \tag{3-65}$$

因 A，B 及整个体系的定态满足

$$\hat{H}_A\psi_i^A = E_i^A\psi_i^A, \quad \hat{H}_B\psi_j^B = E_j^B\psi_j^B \tag{3-66}$$

$$\hat{H}\psi_{ij}^{AB} = E\psi_{ij}^{AB} \tag{3-67}$$

将(3-63)及(3-64)式代入(3-67)式,并利用(3-66)式,即知(3-65)式成立。

将这一结果应用于两个氢原子的体系($R\to\infty$的 $H_2$),该体系的 Hamilton 量(3-34 式)可简化为

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{B2}}\right) = \hat{H}_A + \hat{H}_B \tag{3-68}$$

其中$\hat{H}_A$与$\hat{H}_B$代表氢原子 A 与氢原子 B 的 Hamilton 量。若只考虑基态,则(3-67)式给出

$$\psi_{1s1s}^{AB}(1,2) = \phi_1 = 1s_A(1)1s_B(2) \tag{3-69}$$

由于电子的等同性,指标 1 与 2 是任意的,故

$$\psi_{1s1s}^{AB}(2,1) = \phi_2 = 1s_A(2)1s_B(1) \tag{3-70}$$

也是(3-67)式的基态解,能量皆等于二倍氢原子能量。对称组合(3-62)式与下列反对称组合

$$\psi_- \propto [1s_A(1)1s_B(2) - 1s_A(2)1s_B(1)] \tag{3-71}$$

是 $R\to\infty$时氢分子波函数解的另一等价形式。所描述的态两电子高度相关,表现在密度函数$|\psi|^2$只在一个电子靠近 A 核,另一电子靠近 B 核才有显著数值;而不像分子轨道波函数(3-59)式那样,两个电子还可同时出现在单个核附近而使整个体系呈离子状态。

### 3.6.2 价键方法

1927 年,Heitler 和 London 处理氢分子时,就采用(3-62)及(3-71)式为近似波函数。正如 $H_2^+$ 的讨论一样,这是 $R\to\infty$时 $H_2$ 的波函数极限形式;把它用作 $R$ 为有限时的近似波函数,需考虑重叠积分 $S_{AB}\neq0$,(简记为 $S$)。于是,归一化的波函数为

$$\psi_+(1,2) = \frac{[1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)]}{\sqrt{2(1+S^2)}} \tag{3-72a}$$

$$\psi_-(1,2)=\frac{[1s_A(1)1s_B(2)-1s_A(2)1s_B(1)]}{\sqrt{2(1-S^2)}} \qquad (3-72b)$$

这种观点与传统的化学键概念，即两原子共享一对电子而形成共价键是一致的。当推广于多原子分子时，波函数可近似表示成双电子键函数(3－72)式的乘积，故称价键或电子对波函数方法。

将 $\psi_\pm$ 代入 $H_2$ 的波动方程(3－34)式，乘以 $\psi_\pm^*$ 求积，可求出能量表示式

$$E_\pm=\int\psi_\pm^*\hat{H}\psi_\pm\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2=\frac{H_{11}\pm H_{12}}{1\pm S^2} \qquad (3-73)$$

式中

$$H_{11}=\int\phi_1^*\ \hat{H}\phi_1\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2,H_{12}=\int\phi_2^*\ \hat{H}\phi_2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2=H_{21} \qquad (3-74)$$

经计算后，得到

$$E_\pm=(2E_{1s}+\frac{1}{R})+\frac{(2J+J_{AB})\pm[S(SR^{-1}+2K)+K_{AB}]}{1\pm S^2} \qquad (3-75)$$

其中 $E_{1s}$ 代表氢原子基态能量，$J,K,S$ 的具体形式见(3－32)式，$J_{AB}$ 与 $K_{AB}$ 为双电子库仑积分及交换积分

$$J_{AB}=\int 1s_A(1)1s_B(2)\frac{1}{r_{12}}1s_A(1)1s_B(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \qquad (3-76)$$

$$K_{AB}=\int 1s_A(1)1s_B(2)\frac{1}{r_{12}}1s_A(2)1s_B(1)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \qquad (3-77)$$

可进行数值计算。已知 $J,K$ 为负值，而 $S,J_{AB},K_{AB}$ 为正值，总的结果使 $E_+-2E_{1s}$ 为负值，$E_--2E_{1s}$ 为正值。$E_+$ 随 $R$ 的变化曲线见图 3.8，由能量极小点给出的 $R_e=87$ pm，$D_e=3.14$ eV。若采用有屏蔽的原子轨道(3－37)式，其轨道指数 $\alpha$ 的最优值为 1.166，则计算值得到改善，$R_e=74.1$ pm，$D_e=3.76$ eV。它们都比同等近似水平的分子轨道计算的结果好，但由于分子轨道法易于推广，因而得到了更为完善的发展。

完整的价键波函数还应包含自旋部分。根据泡利原理对两电子体系的讨论(第二章)，对称的空间部分与反对称的自旋部分结合，而反对称的空间部分则与对称的自旋部分结合，使整个波函数对两电子交换为反对称。自旋反对称为单态($S=0$)，自旋对称为三态($S=1$)(见第二章)。在成键态

$\psi_+$中,两电子必须是自旋反平行的,有

$$\psi_+(1,2)=\frac{[1s_A(1)1s_B(2)+1s_A(2)1s_B(1)]}{\sqrt{2(1+S^2)}}$$

$$\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

$$=(2+2S^2)^{-\frac{1}{2}}[\,|1s_A^{\alpha}1s_B^{\beta}|-|1s_A^{\beta}1s_B^{\alpha}|\,] \qquad (3-78)$$

式中 $1s_A^{\alpha}$ 指氢原子 A 上的 $m_s=1/2$ 的 $1s$ 自旋轨道,其余依此类推,$|1s_A^{\alpha}1s_B^{\beta}|$代表行列式

$$|1s_A^{\alpha}1s_B^{\beta}|=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s_A^{\alpha}(1) & 1s_B^{\beta}(1)\\ 1s_A^{\alpha}(2) & 1s_B^{\beta}(2)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\{1s_A(1)\alpha(1)1s_B(2)\beta(2)-1s_A(2)\alpha(2)1s_B(1)\beta(1)\}$$

排斥态 $\psi_-$中两电子是自旋平行的,三个简并波函数为

$$^3\psi_-(1,2)=\frac{[1s_A(1)1s_B(2)-1s_A(2)1s_B(1)]}{\sqrt{2(1-S^2)}}$$

$$\times\begin{cases}\alpha(1)\alpha(2)\\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]\\ \beta(1)\beta(2)\end{cases} \qquad (3-79)$$

### 3.6.3 双原子分子

推广于一般情形时,成键的波函数可取下列形式

$$\psi_+(1,2)=(2+2S^2)^{-\frac{1}{2}}[\,|\varphi_A^{\alpha}\varphi_B^{\beta}|-|\varphi_A^{\beta}\varphi_B^{\alpha}|\,] \qquad (3-80)$$

意味着原子 A 与 B 的未配对电子相互配对才能成键。当两原子各自包含多个未配对电子时,就可能产生多重键。其次,原子轨道 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 对于分子轴 AB 应有相同的对称性,以保证 $H_{12}\neq 0$ 或积分 $S,K$ 等不等于 0,当 $\varphi_A\varphi_B$ 重叠越大,(3－75)式中的 $S,K$ 的绝对数值也越大,有利于形成强键。再者,简单价键函数(3－80)式不包含离子项 $A^-B^+$ 和 $A^+B^-$ 的成分,

这些成分的波函数形式为

$$\psi_{A^-B^+}=|\varphi_A^\alpha\varphi_A^\beta|=\varphi_A(1)\varphi_A(2)\frac{\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} \tag{3-81a}$$

$$\psi_{A^+B^-}=|\varphi_B^\alpha\varphi_B^\beta|=\varphi_B(1)\varphi_B(2)\frac{\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} \tag{3-81b}$$

因为同核分子中离子项的能量比中性共价项高很多,按能量相近原则可以将它们忽略。

根据以上原则来考虑同核双原子分子时,容易看出 $He_2$ 不能稳定存在,因为 He 原子没有未配对电子。Li 原子有一个未配对 2$s$ 电子,生成 $Li_2$,为单键结合。N 原子组态为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,有三个未配对电子,形成三重键,其中一个是为 $\sigma$ 键,另两个是相互垂直的 $\pi$ 键。$F_2$,$Cl_2$ 中也是 $\sigma$ 单键。O 原子组态为 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$,故 $O_2$ 为双键结合,其中一个是 $\sigma$ 键,另一个是 $\pi$ 键;但不能解释 $O_2$ 基态为三重态,具有顺磁性的实验事实。

对于异核双原子分子,为描述键的极性,波函数应包含离子项,将(3-80)式与(3-81)式中的两项组合

$$\psi=c_1\psi_{AB}+c_2\psi_{A^-B^+}+c_3\psi_{A^+B^-} \tag{3-82}$$

通过变分法及波函数归一化,确定系数 $c_1,c_2,c_3$。如 HCl 分子,配对成键的电子是氢的 1$s$ 电子和氯的 $3p_z$ 电子。根据 Cl 是强电负性原子,在能量上,离子 $H^+Cl^-$ 比离子 $H^-Cl^+$ 更接近中性共价态 HCl,故(3-82)式的第二项可以忽略。但计算起来仍比分子轨道方法麻烦,来源于不同核的原子轨道不互相正交。

### 3.6.4 分子轨道法与价键法的统一

我们以氢分子为对象,介绍了分子轨道法和价键法的梗概,并推广应用于其他双原子分子。他们都比较成功地解释了分子稳定性的本质,但与实验符合的定量程度仍有距离。从物理模型上看,分子轨道法基于电子的独立运动,离子项在波函数中被过高估计;反之,简单价键方法中的电子是高度相关的,只包含中性共价项。因此,适当减少分子轨道波函数中的离子成分,或适当增加价键波函数中的离子成分,将同时改善两者的计算结果,而且使彼此趋于接近。

为此,仍以 $H_2$ 为例,定义下列共价函数和离子函数,

$$\psi_c=1s_A(1)1s_B(2)+1s_A(2)1s_B(1) \tag{3-83a}$$

$$\psi_I = 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(2)1s_B(1) \tag{3-83b}$$

则更合适的波函数应是混合型，即两者的线性组合

$$\psi_M = a\psi_c + b\psi_I \tag{3-84}$$

式中 $a$ 与 $b$ 是组合系数。显然，分子轨道波函数(3-36)式是(3-84)式 $a=b$ 的特例；价键波函数(3-72)式是 $b=0$ 的另一特例。通过变分法，调整系数 $a$ 和 $b$ 使 $E(R)$ 为最小值，计算结果见图 3.8 的曲线 4，其中 $1s$ 原子轨道为屏蔽型($\alpha=1.17$)；给出 $R_e = 74.9$ pm，$D_e = 4.00$ eV，比值 $b/a = 0.256$。可以看出在图 3.8 的各计算曲线中，它与实验曲线最接近。

从价键理论出发，(3-84)式被理解为在中性价键函数(3-72$a$)式中引进离子项所作的改进。而从分子轨道波函数(3-36)式出发，(3-84)式则是通过加入其他组态函数以求改进。为说明这一点，将反键激发态 $(\sigma_u 1s)^2$ 函数混合到基组态 $(\sigma_g 1s)^2$ 中

$$\psi_M = x[1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)]$$
$$+ y[1s_A(1) - 1s_B(1)][1s_A(2) - 1s_B(2)] \tag{3-85}$$

经过整理后，得

$$\psi_M = (x-y)\psi_c + (x+y)\psi_I \tag{3-86}$$

与(3-84)式比较，说明

$$\frac{b}{a} = \frac{x+y}{x-y} \tag{3-87}$$

这意味着在分子轨道波函数中当引进激发组态成分时，将使其中所含过高的离子项减少，从而改善计算结果。(3-85)式称为组态相互作用波函数。

让我们再简单地回顾两种理论方法的特征。价键波函数是基于一系列假想“结构”中的电子怎样归属于组成原子而造出的。这里的“结构”有共价型如 H:H 及离子型 $H_A^+ H_B^-$ 和 $H_A^- H_B^+$，分别对应于各自的键函数，组合后通过变分计算，得到状态波函数和能量。分子轨道波函数则是根据组态即电子在诸轨道中的填充方式写出的。只要我们考虑所有的“结构”以及所有的电子组态，而不是它们单一结构和单一组态的简单形式，这两种方法是等价的。但若企图采用简单波函数，则应针对具体的对象而有所选择。分子轨道法计算简单，易于处理，已广泛地用于讨论分子的稳定性、几何构型和谱学行为等方面的问题，在以后的章节中将更详细地论述。

# 附录 3.1 氢分子离子 LCAO 方案中积分 $J,K,S$ 的计算

按照图 3.1 采用椭圆坐标($\xi,\eta,\varphi$),代换原始坐标($r_A,r_B,\varphi$),变换关系为

$$\xi=\frac{r_A+r_B}{R},\eta=\frac{r_A-r_B}{R},\varphi=\varphi$$

或

$$r_A=\frac{R}{2}(\xi+\eta),r_B=\frac{R}{2}(\xi-\eta),\varphi=\varphi$$

因 $r_A+r_B\geqslant R,|r_A-r_B|\leqslant R$,以及 $0\leqslant r_A\leqslant\infty,0\leqslant r_B\leqslant\infty,0\leqslant\varphi\leqslant 2\pi$,求得椭圆坐标的变化范围:$1\leqslant\xi\leqslant\infty,-1\leqslant\eta\leqslant 1$ 及 $0\leqslant\varphi\leqslant 2\pi$;积分体积元为

$$d\tau=\left(\frac{R}{2}\right)^3(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\varphi$$

先计算 $J$。将 $\varphi_A=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_A}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{R}{2}(\xi+\eta)},r_B=\frac{R}{2}(\xi-\eta)$ 及 $d\tau$ 代入 $J$ 的积分式(3-31)式,有

$$\begin{aligned}J&=-\frac{1}{\pi}\left(\frac{R}{2}\right)^2\int e^{-R(\xi+\eta)}(\xi+\eta)d\xi d\eta d\varphi\\&=-\frac{R^2}{2}\int_{-1}^{1}d\eta\int_1^{\infty}e^{-R(\xi+\eta)}(\xi+\eta)d\xi\\&=-\frac{R^2}{2}\int_{-1}^{1}d\eta\int_{1+\eta}^{\infty}e^{-Ru}u\,du\end{aligned}$$

上式最后一步中,已令 $u=\xi+\eta$。将积分

$$\int e^{-Ru}u\,du=-\frac{ue^{-Ru}}{R}-\frac{e^{-Ru}}{R^2}$$

代入,经过两步定积分计算,即得

$$J=-\left[\frac{1}{R}-e^{-2R}\left(1+\frac{1}{R}\right)\right]$$

同理,将积分 $K$ 的表示式换为椭圆坐标

$$\begin{aligned}K&=\int\varphi_A^*\left(-\frac{1}{r_B}\right)\varphi_B d\tau=-\frac{R^2}{2}\int e^{-R\xi}(\xi+\eta)d\xi d\eta\\&=-\frac{R^2}{2}\int_1^{\infty}d\xi e^{-R\xi}\xi\int_{-1}^{1}d\eta\\&=-R^2\left[-\frac{\xi e^{-R\xi}}{R}-\frac{e^{-R\xi}}{R^2}\right]_{\xi=1}^{\xi=\infty}\end{aligned}$$

$$= -e^{-R}(1+R)$$

两个氢原子 $1s$ 轨函的重叠积分为

$$S = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau = 2\left(\frac{R}{2}\right)^3 \int_{-1}^{1} d\eta \int_1^{\infty} d\xi e^{-R\xi}(\xi^2 - \eta^2)$$

利用

$$\int e^{-R\xi}\xi^2 d\xi = -\left[\frac{e^{-R}}{R} + 2\frac{e^{-R}}{R^2} + 2\frac{e^{-R}}{R^3}\right]$$

经过定积分运算便得

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)e^{-R}$$

## 习 题

**1.** 试根据图 3.1,推导 $H + H^+ = H_2^+$ 的成键区与反键区的界面方程,$\alpha(1+\beta^2-2\alpha\beta)^{3/2} = \alpha - \beta$。电子位于核间联线上哪一点,产生的成键力最大?

**2.** 氢分子离子是三体问题,试写出完整的波动方程(请采用原子单位)。

**3.** 详细计算氢分子离子 LCAO 方案中的三个积分

$$J = -\int \frac{\varphi_A^* \varphi_A}{r_B} d\tau, K = -\int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_A} d\tau, S = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau$$

(参看附录 3.1)

**4.** 对于 $H_2^+$,势能 $E_p = \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}$,试推导出基态 $\langle E_p \rangle$ 的表示式($R$ 的函数);与此同时,也计算出基态氢原子的平均势能 $\langle \frac{1}{r} \rangle$。通过 Virial 定理的利用,说明在原子形成分子过程中,电子的动能是增大,还是减少?

**5.** 根据(3-27)式,写出 $H_2^+$ 的 $|\psi_+|^2$ 与 $|\psi_-|^2$ 的解析表示式($R$ 的函数),由此解释图 3.6 的曲线,包括:(i)何处电荷密度最大;(ii)何处电荷密度有极小值;(iii)解释当 $R = r_A$ 或 $R = r_B$ 时,曲线是不光滑的(尖顶状)。

**6.** 根据(3-33)式,写出 $H_2^+$ 的成键(基态)能量和反键(激发态)能量的解析公式($R$ 的函数),通过数值计算,请准确地描绘出图 3.4(a),(b)中的 $E_+$ 及 $E_-$ 曲线。

**7.** 根据(3-30)式,写出 $H_{AB}$ 的解析表示式($R$ 的函数),并与重叠积分 $S_{AB} = S$ 比较:(1)通过数值计算,给出它们随 $R$ 的变化曲线;(2)它们的变化趋势一致吗? 作为定性讨论,在一定范围内,可否采用 $H_{AB} = -\alpha S_{AB}$ 的近似($\alpha$ 为一常数)?

**8.** 对于 $H_2^+$ 或其他同核双原子分子,采用 $c_a\varphi_A + c_b\varphi_B$ 为分子轨道时,且 $\varphi_A$,$\varphi_B$ 均为 $1s$ 或 $2s$ 轨道,仅仅通过变分计算而不求助对称性原理,你能推出 $c_a = \pm c_b$ 吗?

**9.** 若只限于由两个相同的原子轨道 $\varphi_A$ 与 $\varphi_B$ 组成同核双原子分子的分子轨道,选择 $z$ 轴指向核间联线的一端,试写出图 3.12(a)中各个能级中分子轨道的 LCAO 表示

式。

**10.** 对于表 3.2 所列的同核双原子分子，请根据你认为的可靠的能级序列，列表给出正一价离子和负一价离子的组态及键级，并估计它们的解离能和键长的可能变化：与中性分子 $D_e$ 及 $R_e$ 相比，是增大还是减少？

**11.** 对于 CO 与 NO，已知 $5\sigma$ 是很弱的成键轨道（$\beta\approx 0$）——或称"非键"轨道，$2\pi$ 是反键轨道，试问 $CO^+$ 和 $NO^+$ 的键级，$D_e$ 和 $R_e$ 应如何估计？

**12.** 对于 HF，它的联合原子是 Ne，能级次序为

$$1s<2s<2p<3s<3p<\cdots$$

而分离原子 H + F 的能级次序是

$$1s(\mathrm{F})<2s(\mathrm{F})<2p(\mathrm{F})<1s(\mathrm{H})<3s(\mathrm{F})<\cdots$$

试画出相关图，说明 HF 的能级序列是

$$1\sigma<2\sigma<3\sigma<1\pi<4\sigma<5\sigma<\cdots$$

从而其基组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$。

（提示：将原子轨道按 $\sigma,\pi$ 分类：$s$ 与 $p_z$ 属于 $\sigma$，$(p_x,p_y)$ 属于 $\pi$，按相关规则作用。）

**13.** 对于异核双原子分子 CH，NH，OH，你认为应该按 CO，NO 的能级序列（图 3.15），还是按题 12 中 HF 的能级序列写出组态。请决定并写出它们的基组态。

**14.** (3－36)式是氢分子的基组态 $(\sigma_g 1s)^2$ 的波函数，但未考虑 Pauli 原理；请写出符合 Pauli 原理的完整波函数。

**15.** 对于氢分子的激发组态 $(\sigma_g 1s)^1(\sigma_u 1s)^1$，两个电子自旋平行的态（三重态）能量低（Hund 规则），请写出三重态的完整波函数。

**16.** 根据氢分子的波动方程(3－34)式，当核间距 $R\rightarrow\infty$ 时，你能否指出势能项中的哪一些趋于零？在此情形下，(1)轨道乘积 $1s_A(1)1s_B(2)$ 与 $1s_B(1)1s_A(2)$ 代表什么态，你能计算出或简单地指出它们的能量是多少吗？(2)对于 $\psi_\pm(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s_A(1)1s_B(2)\pm 1s_A(2)1s_B(1)]$，它们与 $1s_A(1)1s_B(2)$ 或 $1s_A(2)1s_B(1)$ 有何区别，能量分别等于多少？

**17.** 证明(3－72)式的 $\psi_+(1,2)$ 和 $\psi_-(1,2)$ 都是归一化的，$\psi_+(1,2)$ 与 $\psi_-(1,2)$ 则是相互正交的。

**18.** 若以 $\psi_+(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}[1s_A(1)1s_B(2)+1s_A(2)1s_B(1)]$ 作为氢分子的基态波函数，其中 1，2 标记两个电子的空间坐标，试讨论核间联线上的电荷密度 $|\psi_+(1,2)|^2$

(1) 证明 $|\psi_+(1,2)|^2=\frac{1}{2\pi^2}\{e^{-2(r_{A1}+r_{B2})}+e^{-2(r_{A2}+r_{B1})}+2e^{-2R}\}$；

(2) 最后一项 $2e^{-2R}$ 与电子坐标无关，代表什么意义？

(3) 设 $r_{A1}=r_{B2}$，$r_{A2}=r_{B1}$，则当 $r_{A1}=R/2$ 时，$|\psi_+|^2$ 为极小，它代表何种物理意义？

（提示：在核间联线上有 $r_{A1}+r_{B1}=R$，$r_{A2}+r_{B2}=R$。）

**19.** 在 $H_2$ 的价键方法中，请证明(3－74)式中的 $H_{11}$ 与 $H_{12}$ 具有下列形式

$$H_{11}=2[E_{1s}+J]+J_{AB}$$

$$H_{12}=2[E_{1s}S^2+KS]+K_{AB}+\frac{1}{R}S^2$$

其中 $J,K,S$ 已在(附录 3.1)中给出，$J_{AB}$ 及 $K_{AB}$ 由(3－76)式及(3－77)式定义，$E_{1s}$ 代表氢原子 1$s$ 能量。

**20.** 以氢分子为例，比较分子轨道法和价键法在物理模型和波函数形式上的异同和优缺点，采取何种改进措施，可以使他们趋于一致。



# 第四章　对称性与群论

在前一章的许多地方,我们提到过对称性的含义及作用。利用对称性,可以推断出同核双原子分子 LCAO 方案下,轨道应有的简单形式,而独立于变分处理,对价键波函数也如此。对称性分类赋予节面行为和能级次序的某种判据。在多原子分子的性质讨论中,对称性的应用显得更加重要和普遍。由于分子几何构型的多样性,需要有一种能描述对称性规律的统一表述模式,这就是群论。群论是处理对称性的数学工具,一组对称操作在数学上构成一个群,它们使分子从一种等价构型变为另一种等价构型,而相应的 Hamilton 算符形式则不变,故群论的有关原理可用来分析分子对称性如何制约其量子力学解——能级与波函数的各种限制条件,简化计算,常常无需经过详细计算即可获得一些定性的结论。例如,对同核双原子分子,LCAO 分子轨道(3-18)式的系数平方模相等,即原子 A 与 B 上的电荷密度应相等;轨道 $\sigma_g$, $\pi_u$ 在两核间不存在节面,但 $\sigma_u$ 与 $\pi_g$ 则存在核间节面等。

## §4.1　对称操作与对称元素

### 4.1.1　几何意义

分子的几何构型可用对称图形来表示。能使一个图形复原的操作称为对称操作,全部对称操作构成一个"群"。以氨分子为例,其几何构型为正三角锥形,N 原子位于锥顶,三重对称轴通过锥顶且垂直于底面,另外还有三个反映平面(简称映面)分别通过三重轴及一个 N—H 键。它有六个对称操作:(1)绕三重轴旋转(右手螺旋)120°及 240°,(2)通过三个映面的反映,(3)"不动",称为恒等操作(见图 4.1)。

对称操作的实现必须借助于一定的几何实体,如三重轴及映面等,称为对称元素。对称元素与对称操作总是相互依存,但并非一一对应,有时一个对称元素可衍生出多个对称操作。在进行操作时,分子中至少有一点是不动的。

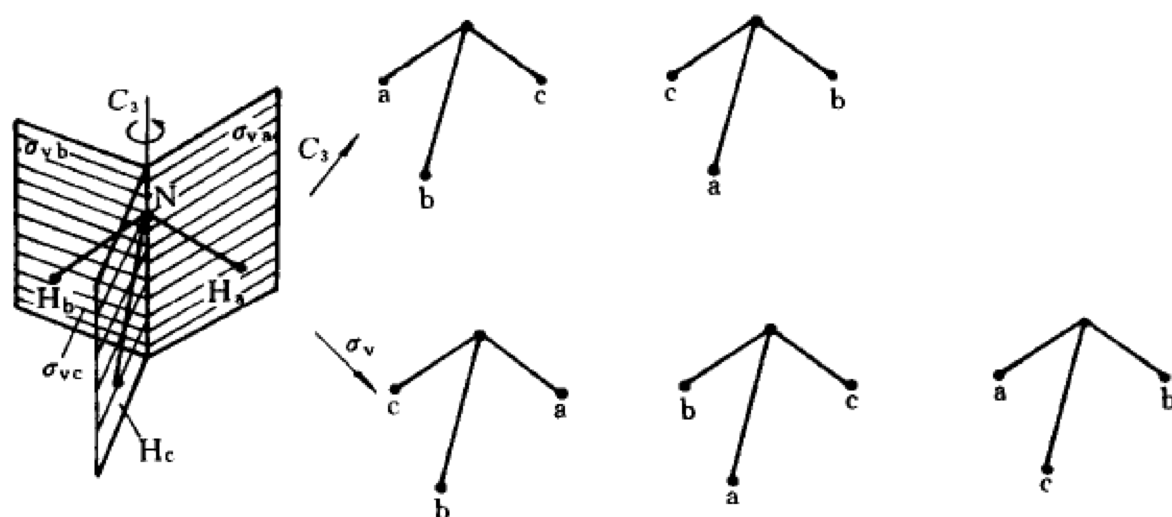



图 4.1 $NH_3$ 的对称操作

经过对分子的对称性进行归纳,它的对称操作及对称元素被统一分类,并采用标准符号,列于表4.1。其中,映面 $\sigma$、象转操作 $S$ 和反演操作 $i$ 能把右手(螺旋)变成左手(螺旋),称为“非真的”或虚操作。

表 4.1 对称操作分类

| 对称元素 | 对称操作 | |
|---|---|---|
| | 符号 | 意义 |
| | $I$ | 恒等操作 |
| $n$ 重轴 | $C_n$ | 旋转角度 $2\pi/n$,$n$ 最高的轴称主轴。若存在垂直于主轴的二重轴,对应的操作记为 $C'_2$。这里规定右手螺旋方向(俯视逆时针方向)的旋转为正方向。 |
| 映面 | $\sigma$ | $\sigma_v$ 代表包含主轴的平面反映<br>$\sigma_h$ 代表垂直于主轴的平面反映<br>$\sigma_d$ 代表包含主轴且平分一对垂直于主轴的二重轴之间夹角(或两个 $\sigma_v$ 之间夹角)的平面反映 |
| 象转轴 | $S_n$ | 复合操作,旋转 $2\pi/n$ 继之对垂直于旋转轴的平面进行反映,即 $\sigma_h C_n$ 或 $C_n \sigma_h$。 |
| 对称中心 | $i$ | 相对于对称中心的反演 |

## 4.1.2 对称操作的“乘法”

$NH_3$ 的全部对称操作(见图4.1)可记为

$$C_{3v}:\{I, C_3^1, C_3^2, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\}$$

不难看出,连续的对称操作的总结果等价于另一单个对称操作的效果,适合于用“乘法”表述之,例如

$$C_3^1C_3^1 = C_3^2, C_3^1C_3^2 = I, C_3^1\sigma_a = \sigma_c, \cdots \tag{4-1}$$

并可列出表格供使用时参考(见表4.2)。它概括了"群"的"封闭性"以及其他特征,同时显示对称操作的连续使用一般与次序有关,例如

$$C_3^1\sigma_a \neq \sigma_a C_3^1 \tag{4-2}$$

亦即对应的"乘法"是不可交换的。这说明对称操作的行为有如算符,它在数学上的对应量不可能是简单的数字,而是矩阵。

**表4.2　$NH_3(C_{3v})$对称操作乘法表**

| | $I$ | $C_3^1$ | $C_3^2$ | $\sigma_a$ | $\sigma_b$ | $\sigma_c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $I$ | $I$ | $C_3^1$ | $C_3^2$ | $\sigma_a$ | $\sigma_b$ | $\sigma_c$ |
| $C_3^1$ | $C_3^1$ | $C_3^2$ | $I$ | $\sigma_c$ | $\sigma_a$ | $\sigma_b$ |
| $C_3^2$ | $C_3^2$ | $I$ | $C_3^1$ | $\sigma_b$ | $\sigma_c$ | $\sigma_a$ |
| $\sigma_a$ | $\sigma_a$ | $\sigma_b$ | $\sigma_c$ | $I$ | $C_3^1$ | $C_3^2$ |
| $\sigma_b$ | $\sigma_b$ | $\sigma_c$ | $\sigma_a$ | $C_3^2$ | $I$ | $C_3^1$ |
| $\sigma_c$ | $\sigma_c$ | $\sigma_a$ | $\sigma_b$ | $C_3^1$ | $C_3^2$ | $I$ |

# §4.2　对称操作的矩阵表示

## 4.2.1　矩阵表示

虽然乘法表4.2规定了$NH_3$的全部对称操作的行为,但看上去仍使人感到抽象。如果能找到一组对应的矩阵,也满足相同的乘法规则,则这组矩阵可起到"替身"作用,呈现出对称操作的行为,称为矩阵表示。要获得这些矩阵,可通过选定一个函数向量,它以一组函数为分量,经对称操作作用后,由各分量的变换性质来确定其对应矩阵的形式。设所选定的是以直角坐标为分量的空间向量,记为$(x,y,z)$,它转置成列的形式称之为列向量,经过对称操作$A$作用后,变为空间另一列向量$(x',y',z')$,两组坐标分量间应存在着变换关系,即

$$\begin{aligned} x' &= ax + by + cz \\ y' &= dx + ey + fz \\ z' &= gx + hy + iz \end{aligned} \tag{4-3}$$

式中 $a,b,c,\cdots\cdots$是实数。这一结果可表达成矩阵形式如下

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{4-4}$$

右端 3×3 阶矩阵乃是对称操作 $A$ 对应的矩阵。

下面就针对表 4.1 所列的各种对称操作类别,给出由三维向量$(x,y,z)$衍生出的矩阵通式。

(1) 恒等操作

恒等操作对向量$(x,y,z)$不产生任何影响,它对应于单位矩阵

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = I \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{4-5}$$

(2) 旋转操作

$n$ 重旋转轴可衍生出 $n-1$ 个旋转操作,记为 $C_n^i(i=1,2,\cdots,n-1)$,$i$ 表示旋转角等于 $i\cdot(360°/n)$,满足可交换性及循环(周期)性。

$$C_n^i \cdot C_n^j = C_n^j \cdot C_n^i = C_n^{i+j}, \qquad C_n^n = I \tag{4-6}$$

若将 $z$ 轴选为旋转轴,向量的 $z$ 分量将不受旋转操作的影响,故只需考虑二维向量$(x,y)$。设向量$(x,y)$的极角为 $\alpha$,经操作后,新向量$(x',y')$的极角为 $\alpha+\varphi$,$\varphi$ 代表旋转角。易知

$$x = r\cos\alpha, y = r\sin\alpha \tag{4-7}$$

$r$ 为向量长。同理,可推出

$$x' = r\cos(\alpha+\varphi) = x\cos\varphi - y\sin\varphi$$

$$y' = r\sin(\alpha+\varphi) = x\sin\varphi + y\cos\varphi \tag{4-8}$$

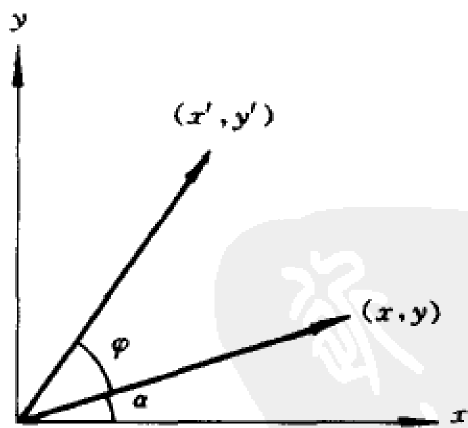



图 4.2 绕主轴的旋转操作示意

于是,绕主轴 $z$ 旋转 $\varphi$ 角的操作$C(\varphi)$作用于向量$(x,y,z)$后,对应的矩阵为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = C(\varphi)\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{4-9}$$

将 $\varphi = i\dfrac{360°}{n}$ 代入，即得 $C_n^i$ 的矩阵。例如在 $NH_3$ 分子中

$$C_3^1 = C_3(120°) \sim \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2 = C_3(240°) \sim \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{4-10}$$

(3) 平面反映

共存在三种反映操作 $\sigma_v$，$\sigma_h$ 与 $\sigma_d$。主轴选为 $z$ 轴后，由于 $\sigma_v$ 包含 $z$ 轴，故不改变向量的 $z$ 分量。设反映面的极角为 $\theta$，二维向量 $(x, y)$ 的极角为 $\alpha$，经 $\sigma_v$ 作用后，新向量 $(x', y')$ 的极角等于 $2\theta-\alpha$，于是

$$\begin{aligned} x' &= r\cos(2\theta-\alpha) \\ &= (\cos 2\theta)x + (\sin 2\theta)y \\ y' &= r\sin(2\theta-\alpha) \\ &= (\sin 2\theta)x - (\cos 2\theta)y \end{aligned}$$

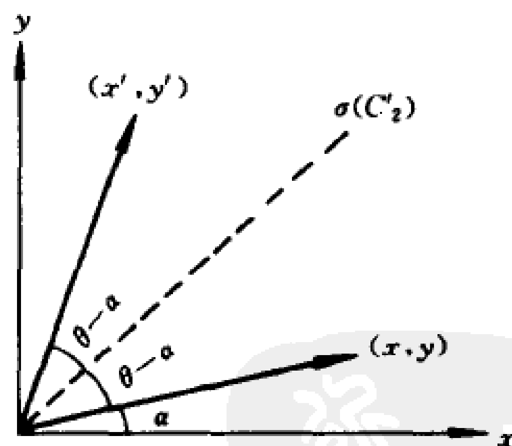



图 4.3 $\sigma_v$ 对向量的作用

$\sigma_v$ 对应的矩阵是

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \sigma_v\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{4-11}$$

应用于 $NH_3$,设反映面 $\sigma_a$ 与 $yz$ 平面重合,极角 $\theta_a=\pi/2$,其他两个反映面的极角分别为 30°和 150°,从而可得 $\sigma_a$,$\sigma_b$ 与 $\sigma_c$ 的矩阵形式如下

$$\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix},\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix},\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{4-12}$$

垂直主轴的反映面操作 $\sigma_h$,使 $z$ 改变符号,但 $x$,$y$ 分量不变,故有

$$\begin{bmatrix}x'\\ y'\\ z'\end{bmatrix}=\sigma_h\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix} \tag{4-13}$$

根据反映操作的矩阵,容易证明其平方(连续进行两次反映操作)为单位矩阵,即

$$\sigma^2=I \tag{4-14}$$

至于 $\sigma_d$ 反映操作,因为 $\sigma_d$ 同样包含主轴,所以它有形式与(4-11)式一样的表示矩阵,也取决于它的极角。

(4) 象转操作

象转操作是复合操作,由绕主轴旋转和 $\sigma_h$ 操作组合而成

$$S_n^j=C_n^j\sigma_h=\sigma_h C_n^j$$

对应矩阵可通过联合(4-9)式与(4-13)式求得,即将两式的矩阵相乘

$$\begin{bmatrix}x'\\ y'\\ z'\end{bmatrix}=S_n^j\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos j\frac{2\pi}{n} & -\sin j\frac{2\pi}{n} & 0\\ \sin j\frac{2\pi}{n} & \cos j\frac{2\pi}{n} & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix} \tag{4-15}$$

(5) 反演

反演操作使向量各分量改变符号,即

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{4-16}$$

它也可以看作是一个复合操作，即先绕 $z$ 轴旋转 180°(相当于沿 $z$ 轴的 $C_2$ 操作)，再进行一次 $\sigma_h$ 反映

$$i = C_2\sigma_h = S_2 \tag{4-17}$$

(6) $C_2'$

$C_2'$的旋转轴垂直于主轴，设其旋转轴的极角为 $\theta$。该 $C_2'$对称操作也可以被看成极角是$\theta$ 的$\sigma_v$ 映面操作和 $\sigma_h$ 对称操作的乘积，即

$$C_2'(\theta) = \sigma_h\sigma_v(\theta)$$

对应的矩阵为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = C_2' \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{4-18}$$

除上述六类对称操作外，还有另外一些对称操作，例如旋转轴不为主轴的 $C_3$ 旋转操作，不包含主轴的 $\sigma$ 映面操作，等等。它们的矩阵表示相对而言要复杂一些。但这些操作无一例外地都可以表示成几个简单操作的乘积，故得到其矩阵表示也不很困难。

### 4.2.2 对称操作的简单性质

基于所得到的各对称操作的矩阵表示式，我们就可以利用代数学中的矩阵乘法来研究对称操作的乘积行为，总结成一些简单的规则。

(1) $C_n^j C_2'$

为表述方便，我们以符号 $C_n(\varphi)$代替 $C_n^j$，其中 $\varphi = j\dfrac{2\pi}{n}$；以 $C_2'(\theta)$代表极角为 $\theta$ 的垂直于主轴的二重旋转操作。把(4-9)式及(4-18)式中的矩阵相乘，利用和角公式，得

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$
= \begin{bmatrix} \cos 2(\theta + \frac{\varphi}{2}) & \sin 2(\theta + \frac{\varphi}{2}) & 0 \\ \sin 2(\theta + \frac{\varphi}{2}) & -\cos 2(\theta + \frac{\varphi}{2}) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}
$$

意味着下列等式的成立

$$
C_n(\varphi) C_2{}'(\theta) = C_2{}'(\theta + \frac{\varphi}{2}) \tag{4-19}
$$

它可以解释为：主轴旋转操作由一个 $C_2{}'$（极角为 $\theta$）衍生出另一个极角为 $\theta + \frac{\varphi}{2}$ 的 $C_2{}'$；由于 $\varphi = j\frac{2\pi}{n}$，$j$ 可取 $0, 1, 2, \cdots, n-1$ 总共 $n$ 个整数值，表明有 $n$ 个 $C_2{}'$。于是，可表述为以下规则。

**规则 1** 若存在一个与主轴垂直的二重轴，则必会存在 $n$ 个等价的二重轴，相邻二重轴的夹角为 $\pi/n$。

例如，平面型分子 $BF_3$ 有三个 $C_2{}'$，夹角等于 60°；$PtCl_4^{2-}$ 有四个 $C_2{}'$，夹角为 45°；苯分子 $C_6H_6$ 有六个 $C_2{}'$，夹角为 30°。当主轴为二重轴时（$n = 2$），以 $C_2^z$ 表示，则另两个二重轴分别可选作 $C_2^x$ 及 $C_2^y$；于是，相应的对称操作的乘积作为(4-19)式的特例，有

$$
C_2^z C_2^x = C_2^y, \quad C_2^z C_2^y = C_2^x
$$

因 $C_2{}'C_2{}' = I$，将以上二式分别右乘 $C_2^x$ 及 $C_2^y$，得到

$$
C_2^z = C_2^y C_2^x = C_2^x C_2^y \tag{4-20}
$$

这表示相互垂直的 $C_2{}'$是可以交换的。

若在(4-19)式两端右乘 $C_2{}'(\theta)$，则得

$$
C_n(\varphi) = C_2{}'(\theta + \frac{\varphi}{2}) C_2{}'(\theta) \tag{4-21}
$$

表明两个 $C_2{}'$相乘，可以衍生出一个 $C_n(\varphi)$；于是，有以下推论。

**推论 1** 若存在两个交角为 $\varphi/2$ 的 $C_2{}'$轴，则必存在一个与之垂直的 $n$ 重轴，$n = 2\pi/\varphi$；绕这两个 $C_2{}'$轴的旋转操作的乘积等价于绕与之垂直的 $n$ 重轴的旋转操作 $C_n(\varphi)$。

(2) $C_n^j \sigma_v$

仿照 $C_n^j C_2{}'$进行 $C_n^j \sigma_v$ 的矩阵乘法，即利用(4-9)式和(4-11)式，可推

出

$$C_n(\varphi)\sigma_v(\theta)=\sigma_v(\theta+\frac{\varphi}{2}) \tag{4-22}$$

其中，$\sigma_v(\theta)$代表极角为 $\theta$ 的反映面$\sigma_v$。于是有

**规则 2** 若存在一个通过主轴的反映面，则必存在 $n$ 个交角为 $\pi/n$ 的反映面。

**推论 2** 若存在夹角为 $\varphi/2$ 的两个反映面，其相交轴必定是 $n$ 重轴，$n=2\pi/\varphi$；相应的对称操作乘积是绕相交轴的旋转操作 $C_n(\varphi)$。

$$\sigma_v(\theta+\frac{\varphi}{2})\sigma_v(\theta)=C_n(\varphi) \tag{4-23}$$

# §4.3 群

## 4.3.1 群的定义

形式的研究群论属于数学的范畴，群乃是一些群元素的集合，毋需指明群元素是什么，有什么物理意义。化学家则关心分子对称群——点群，即对称操作的集合。在应用 LCAO 方法求近似能级及波函数的过程中，会遇到以原子轨道或分子轨道作为函数组分的各种向量，由它们可衍生出对称操作的矩阵形式，即“群表示”。这些群表示将给出对波函数与能级的种种制约关系，使分子的结构与性质的关系得到了合理的解释。经过前面有关分子对称性的初步讨论后，下一步将进入“群论”的基本原理。

群是群元素的集合，通常用符号 $G\{A,B,C,\cdots\}$ 表示之，它们对乘法运算满足以下条件

(i) 封闭性　群中任意两个元素的乘积必为群中的一个元素，即若

$$A\in G, B\in G, \text{则 } AB=C\in G$$

(ii) 恒等元素　群中必有一个恒等元素，它与群中任一元素相乘，使该元素不变。即

$$IA=AI=A$$

(iii) 结合律　三个群元素相乘有

$$A(BC)=(AB)C$$

(iv) 逆元素 每个群元素必有一个逆元素,它也是群的元素,即

$$A\in G, A^{-1}\in G \quad 且\ AA^{-1}=A^{-1}A=I$$

这里顺便指出,复合元素的逆元素等于组分逆元素按相反次序的乘积,即

$$(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1} \tag{4-24}$$

因$(AB)(AB)^{-1}=I$,当两端均左乘 $B^{-1}A^{-1}$时,根据结合律与逆元素满足的条件,即得上式。

现在,让我们介绍一些群论中经常用到的名词或概念。

"阶"指一个群中元素的个数,用符号 $h$ 表示;

"有限群与无限群"指阶为有限及无限的群;

"Abel 群"指群中任二元素相乘可以交换

$$AB=BA, \qquad 且\ A,B\in G$$

"子群"指群中的一部分元素的集合,也满足群的四个条件。

以 $NH_3$ 为例,它属于点群 $C_{3v}$,阶为 6,见乘法表 4.2。说明它符合群的四条件,但不是 Abel 群。它包含一个 3 阶子群$\{I,C_3^1,C_3^2\}$,三个 2 阶子群$\{I,\sigma_a\}$,$\{I,\sigma_b\}$,$\{I,\sigma_c\}$,这些子群都是 Abel 群。

### 4.3.2 共轭类

群元素也存在着分类问题,同类元素性格必定相同,可选其中之一为代表。若存在群元素 $R(R\neq I)$使群元素 $A$ 与 $B$ 满足下列关系

$$R^{-1}AR=B \quad 或 \quad A=RBR^{-1} \tag{4-25}$$

则称 $A$ 与 $B$ 属于同一共轭类,简称共轭元素。

在群论中,群元素 $R$ 的表示矩阵的迹(矩阵对角元之和)称为特征标,用符号 $\chi_R$ 表示之。矩阵代数告诉我们,两矩阵相乘与次序有关,但乘积矩阵的迹与次序无关。即

$$\chi_{AB}=\chi_{BA} \tag{4-26}$$

上式中的 $A$,$B$ 代表矩阵,等式来源于两端以矩阵元表达的求和式的相等

$$\sum_i\sum_k a_{ik}b_{ki}=\sum_k\sum_i b_{ki}a_{ik} \tag{4-27}$$

**由此可推出一个重要结论:共轭元素的表示矩阵的迹(特征标)相等**

$$\chi_A = \chi_{R(BR^{-1})} = \chi_{(BR^{-1})R} = \chi_{BI} = \chi_B \tag{4-28}$$

据此，并参照矩阵表示(4－5)，(4－10)，(4－12)式，$C_{3v}$的六个对称操作可分成三类：$I$；$C_3^1, C_3^2$；$\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$。其正确性可由表 4.2 得到证实，例如

$$\sigma_a C_3 \sigma_a^{-1} = C_3^2, \sigma_b C_3^2 \sigma_b^{-1} = C_3$$

$$\sigma_a \sigma_b \sigma_a^{-1} = \sigma_c, \sigma_c \sigma_b \sigma_c^{-1} = \sigma_a$$

$$C_3^2 \sigma_b (C_3^2)^{-1} = \sigma_a$$

等等。

## §4.4 点群分类

对一个分子而言，它的各个对称操作构成一个群，由于这些对称操作至少保持分子的一点不动，该群被称为点群，下面将逐一介绍分子中各种常见的点群。

### 4.4.1 循环群

最简单的点群乃是由一个反映面衍生的二阶群$\{I, \sigma\}$(记为 $C_s$)以及由一个 $n$ 重旋转轴衍生的 $n$ 阶群$\{I, C_n^1, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}\}$，从其中一个群元素(称生成元素)的自乘幂可获得全部群元素

$$\begin{aligned} &(\sigma)^1 = \sigma, (\sigma)^2 = I, \\ &(C_n)^i = C_n^i (i < n), (C_n)^n = C_n^n = I \end{aligned} \tag{4-29}$$

这两个群中各群元素的逆元素分别为

$$\sigma^{-1} = \sigma, (C_n^i)^{-1} = C_n^{-i} = C_n^{n-i} \tag{4-30}$$

这种由一个生成元素通过自乘衍生出全部群元素的群，称为循环群。根据定义，他们都是 Abel 群。

由象转轴衍生的群也属于这一类型，生成元素是 $S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n$，但由 $S_n$ 自乘幂产生的群元素序列随 $n$ 为奇或偶而不同。需分别讨论之。

(1) $n$ 为偶数

当 $n$ 为偶数时，$S_n$ 群包括的元素共有 $n$ 个：$S_n, S_n^2, S_n^3, \cdots, S_n^m, \cdots, S_n^{n-1}, S_n^n = I$；其中，偶次幂($m = 2k$)和奇次幂($m = 2k+1$)产生的群元素为

$$S_n^{2k} = (C_n\sigma_h)^{2k} = C_n^{2k} = C_{n/2}^k \qquad (4-31a)$$

$$S_n^{2k+1} = (C_n\sigma_h)^{2k+1} = C_n^{2k+1}\sigma_h \qquad (4-31b)$$

这表明 $S_n$ 群中，存在一个 $C_{n/2}$子群。$S_n^m$ 的逆元素是 $S_n^{n-m}$。利用(4-31)式，可以写出 $n=2,4,6$ 时的 $S_n$ 群的各群元素为

$$S_2: \{I, i(S_2)\}$$

$$S_4: \{I, S_4, C_2(S_4^2), S_4^3\}$$

$$S_6: \{I, S_6, C_3(S_6^2), i(S_6^3), C_3^2(S_6^4), S_6^5\}$$

由此可以看出 $n=4l+2$ 时，即 $n=2,6,10,\cdots$时，$S_n$ 群存在反演中心 $i$。也正因为如此，$S_2$ 群一般被记成 $C_i$ 群。

(2) $n$ 为奇数

当 $n$ 为奇数时，$S_n$ 群的阶为 $2n$，群元素序列为 $S_n, S_n^2, \cdots, S_n^n=\sigma_h, \cdots, S_n^{2n}=I$；其中的 $n$ 个偶数幂元素构成子群 $C_n$：$C_n(S_n^{n+1})$, $C_n^2(S_n^2)$, $C_n^3(S_n^{n+3}), \cdots, C_n^{n-1}(S_n^{n-1}), I$；奇次幂元素可由 $C_n$ 子群诸元素乘以 $\sigma_h$ 得到：$C_n\sigma_h(S_n), C_n^2\sigma_h(S_n^{n+2}), \cdots, C_n^{n-1}\sigma_h(S_n^{2n-1}), \sigma_h(S_n^n)$。因此，这种 $S_n$ 群可以被看作为 $C_n$ 群$\{I, C_n, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}\}$和 $C_s$ 群$\{I, \sigma_h\}$的乘积复合群(直积群)，记作 $S_n = C_n \times C_s$。习惯上把它们记为 $C_{nh}$点群。例如，$S_3 = C_{3h}$，其群元素为

$$C_{3h}: \{I, C_3(S_3^4), C_3^2(S_3^2); \sigma_h(S_3^3), S_3, S_3^5\}$$

### 4.4.2 含一个主轴的非循环群

包含一个旋转主轴的更复杂的点群是由 $C_n$ 与 $C_2'$，$\sigma$ 等作为生成元素而衍生的，群元素是通过生成元素的各种乘积而产生；故生成元素(或对称元素)乃是点群的分类与命名的基础。表 4.3 列出了分类的结果。

表 4.3 含一个旋转主轴的点群

| 群 | 生成元素 | 阶 | 群元素(公共元素为 $C_n, C_n^2, \cdots, C_n^n = I$) |
|---|---|---|---|
| $D_n$ | $C_n, C_2'$ | $2n$ | $n$ 个 $C_2'$(垂直于主轴，夹角等于$\frac{\pi}{n}$) |
| $C_{nh}$ | $C_n, \sigma_h$ | $2n$ | $\sigma_h, \sigma_h C_n, \cdots, \sigma_h C_n^{n-1}$ |
| $C_{nv}$ | $C_n, \sigma_v$ | $2n$ | $n$ 个 $\sigma_v$(均包含主轴，夹角为 $\pi/n$，当 $n$ 为偶数时，一半为 $\sigma_d$) |
| $D_{nh}$ | $C_n, C_2', \sigma_h$ | $4n$ | $n$ 个 $C_2'$，$n$ 个 $\sigma_v$；$\sigma_h, \sigma_h C_n, \cdots, \sigma_h C_n^{n-1}$ |
| $D_{nd}$ | $C_n, C_2', \sigma_d$ | $4n$ | $n$ 个 $C_2'$；$n$ 个 $\sigma_d$；$S_{2n}, S_{2n}^3, S_{2n}^5, \cdots, S_{2n}^{2n-1}$ |

### 4.4.3 含多个主轴的点群

包含多个高重旋(象)转轴的点群乃是最复杂的点群，它们的几何实体是正多面体型分子。有五种正多面体：四面体、立方体、八面体、十二面体与二十面体(图 4.4)，分别具有群 $T_d$，$O_h$ 和 $I_h$ 点群对称性，这三个群的纯旋转子群各记为 $T$，$O$ 和 $I$。这六个群的生成元素、阶及对称操作列于表 4.4。

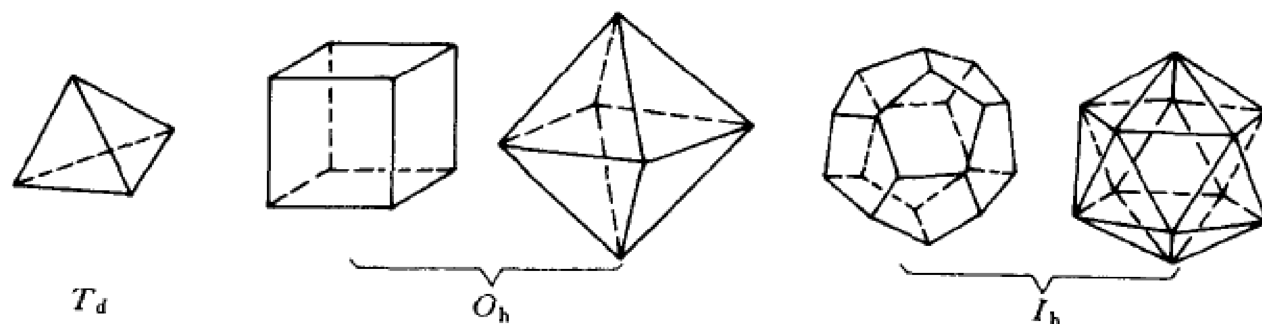



图 4.4 五种正多面体及所属点群

表 4.4 正多面体群及旋转子群

| 群 | 生成元素 | 阶 | 对称元素及对称操作分类 |
|---|---|---|---|
| $T$ | $C_3, C_2$ | 12 | 四个三重旋转轴(正四面体的中心与顶点联线)及三个二重轴(正四面体的中心与一条边的中点联线)；$I, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$ |
| $O$ | $C_4, C_3, C_2$ | 24 | 三个四重旋转轴(正八面体的中心与顶点群线)，四个三重旋转轴(正八面体的中心与三角面重心联线)；六个二重轴(正八面体的中心与一条边的中点联线)；$I, 6C_4, 3C_2(=C_4^2), 8C_3, 6C_2'$ |
| $I$ | $C_5, C_3, C_2$ | 60 | 六个五重旋转轴，10 个三重旋转轴，15 个二重旋转轴；$I, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2$ |
| $T_d$ | $C_3, C_2, \sigma_d$ | 24 | 四个三重旋转轴，三个四重象转轴，6 个反映面，$I, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma$ |
| $O_h$ | $C_4, C_3, C_2, \sigma_h$ | 48 | $I, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2(=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$ |
| $I_h$ | $C_5, C_3, C_2, \sigma_h$ | 120 | $I, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^2, 20S_6, 15\sigma$ |

### 4.4.4 线性分子所属点群

线性分子的情况比较特殊，绕分子键轴不管旋转多少度都能保持分子构型不变，因此分子键轴可被看作为∞次旋转轴。同样，线性分子还存在无穷多个包含键轴的反映面。若该分子具有反演中心 $i$，则分子点群为 $D_{\infty h}$，否则为 $C_{\infty v}$。例如同核双原子分子(如 $H_2$，$N_2$，$O_2$ 等)和 $CO_2$ 分子都具有 $D_{\infty h}$对称性，而异核双原子分子(如 CO，HF 等)和 HCN 等则属于 $C_{\infty v}$点

群。

当然，除上述各点群外，还有一种特殊情形。那就是，分子没有任何对称性，除恒等操作外，没有别的对称操作。通常把这种点群叫做平庸点群，记作 $C_1$。

### 4.4.5　分子对称性

表 4.4 给出一些对称分子的实例，括号中给出了这些分子所属的点群类别：$H_2O(C_{2v})$；$H_2C{=}C{=}CH_2(D_{2d})$；$H_2O_2(C_2)$，非平面构型；$C_6H_6(D_{6h})$；$PF_5(D_{3h})$，三角双锥型；$(C_5H_5)_2Fe$，交错构型($D_{5d}$)和重叠构型($D_{5h}$)；$CH_4(T_d)$；$SF_6(O_h)$；$B_{12}H_{12}^{2-}(I_h)$；$C_{20}H_{20}(I_h)$。

要确定一个分子属于哪个点群，可按照下列步骤来进行(见下页)。

## §4.5　群　表　示

### 4.5.1　可约表示与不可约表示

前面讨论过对称操作作用于一个向量，衍生其矩阵表示。若这种作用遍及点群的每一元素，其结果是每一对称操作对应一个矩阵，当这些矩阵满足群的条件时，称它们为群的表示，而被作用的向量称为该表示的基。例如在§4.2 中，以向量$(x,y,z)$为基，点群 $C_{3v}$的全部对称操作所对应的矩阵(4-5)、(4-10)与(4-12)式，构成一个三维表示，满足与表 4.2 相同的乘法规则。

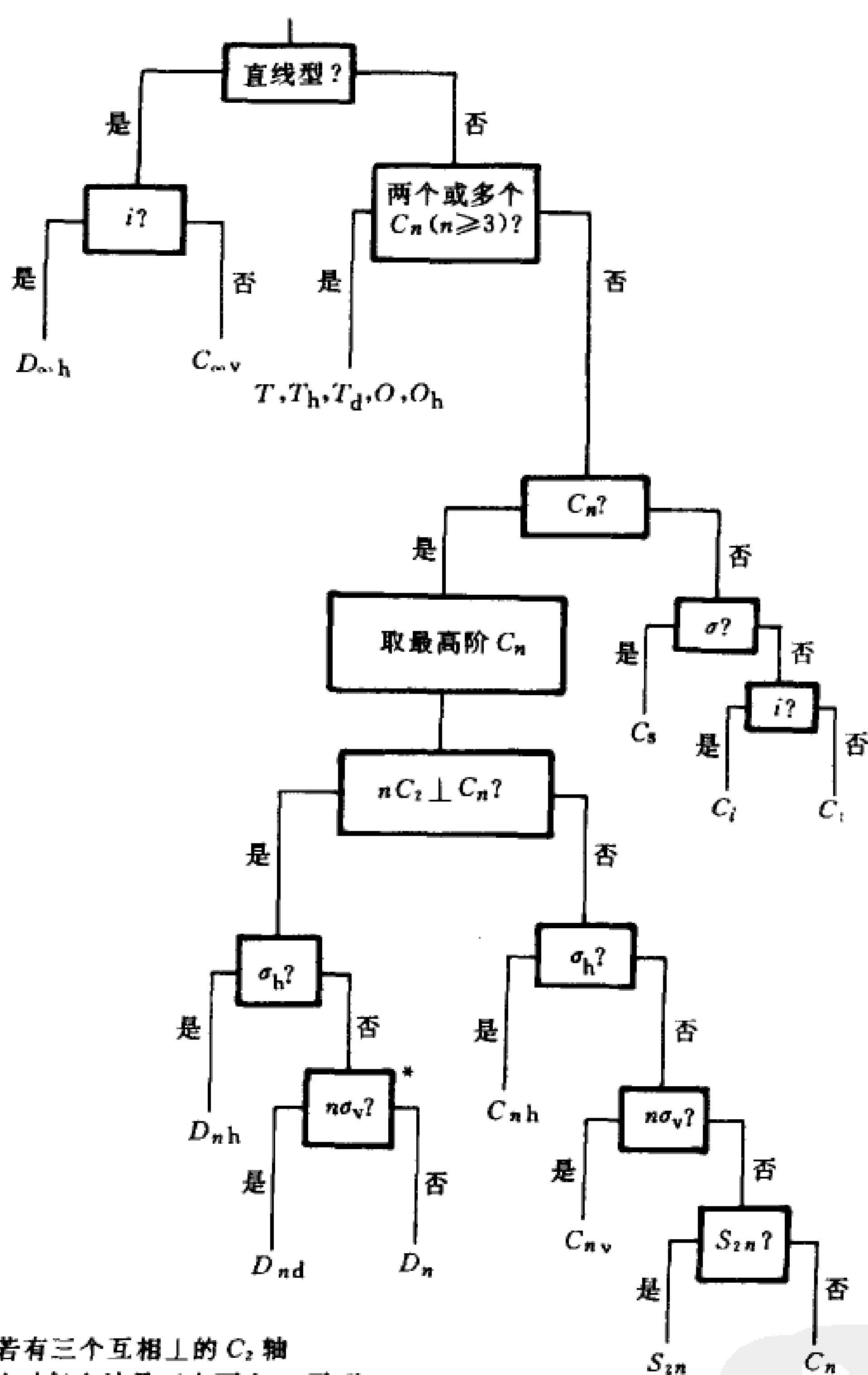
基的选择随问题而异，它衍生的群表示在形式上也会有所不同。每一个群均存在一个一维恒等表示，基是标量函数 $f(r)$，有时也可以是含主轴变量的函数。例如，$C_{3v}$群

$$A(z)=(z),A=I,C_3,C_3^2,\sigma_a,\sigma_b,\sigma_c$$

同理，以绕主轴的右手螺旋函数 $R_z$ 为基时，实操作(主轴转动)使 $R_z$ 不变，但虚操作(含主轴、平面反映：$\sigma_v,\sigma_d$)使 $R_z$ 改变符号(图 4.5)

$$A(R_z)=(R_z),A=I,C_3,C_3^2 \tag{4-32}$$

$$A(R_z)=-(R_z),A=\sigma_a,\sigma_b,\sigma_c \tag{4-33}$$




分子点群的判断图表

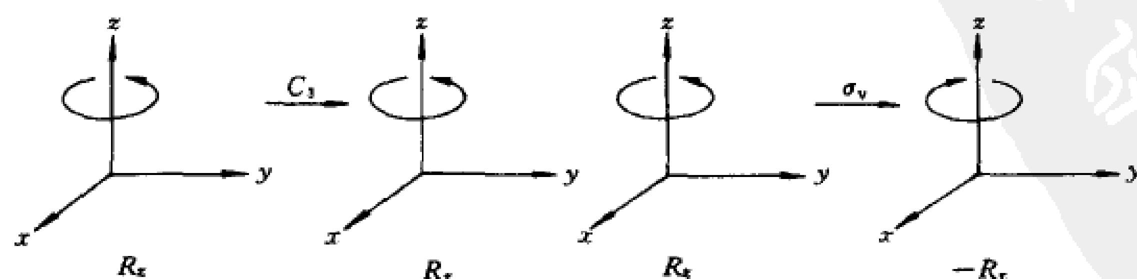



图 4.5 右手螺旋量 $R_z$ 的变换性质

故恒等表示的各类元素(相当于各个一维矩阵)恒等于1;而以 $R_z$ 为基的另一个一维表示,一半为+1,另一半为-1。

让我们再考察§4.2中 $C_{3v}$ 群的六个对称操作所对应的三维矩阵,它们都是对角方块形式(各包含一个2×2方块和一个1×1方块),意味着同时被约化为一组一维子矩阵及一组二维子矩阵。这两组矩阵分别以 $z$ 及 $(x, y)$ 为基,前者就是恒等表示,后者则无法再约化为更小的子矩阵。连同以 $R_z$ 为基的一维表示,我们共得到了 $C_{3v}$ 群的两个一维表示及一个二维表示,它们都是不可约的,因为它们不可能通过基的选择变成维数更小的矩阵或对角方块形式;与此相反,以 $(x, y, z)$ 为基的三维表示则是可约的。我们把 $C_{3v}$ 的三个不可约表示及基,列于表4.5。

**表4.5 $C_{3v}$ 群的不可约表示**

| 表示 \ 操作 | $I$ | $C_3$ | $C_3^2$ | $\sigma_a$ | $\sigma_b$ | $\sigma_c$ | 基 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $z$ |
| $E$ | $\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$ | $(x, y)$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | $R_z$ |

## 4.5.2 不可约表示的性质

一个点群的可约表示可以很多,但不可约表示的个数及维数是一定的。下面是点群的两条重要定理。

**定理1** 群的不可约表示的数目等于共轭类数。

**定理2** 群的不可约表示维数平方和等于群阶。

以 $C_{3v}$ 群为例,已知其共轭类数为3,由定理1得知有三个不可约表示。它们的维数由定理2推知为1,1,2,因只有这种维数的组合才满足 $1^2+1^2+2^2=6$(群阶)和表4.5所列不可约表示相符合。

我们经常遇到的问题是如何通过基的重新组合约化一组可约表示矩阵。设新、旧向量分别以 $\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{Y}$ 表示,对任一群元素 $R$,相应的表示矩阵各为 $\Gamma(R)$ 与 $K(R)$,即

$$R\boldsymbol{X}=\Gamma(R)\boldsymbol{X}, \quad R\boldsymbol{Y}=K(R)\boldsymbol{Y} \tag{4-34}$$

$\boldsymbol{X}$ 与 $\boldsymbol{Y}$ 可借助于变换矩阵 $S$ 及其逆矩阵 $S^{-1}$,实现它们之间的相互转变

$$\boldsymbol{Y}=S\boldsymbol{X},\quad \boldsymbol{X}=S^{-1}\boldsymbol{Y} \tag{4-35}$$

将 $R$ 作用于前一变换,并利用后一变换式,得

$$K(R)\boldsymbol{Y}=S\Gamma(R)\boldsymbol{X}$$

$$K(R)\boldsymbol{Y}=S\Gamma(R)S^{-1}\boldsymbol{Y}$$

从而

$$K(R)=S\Gamma(R)S^{-1} \tag{4-36}$$

(4-36)式所示的变换称为相似变换。借助相似变换可以将一组可约表示矩阵转化为对角方块形式,其中每一方块代表一个不可约表示矩阵,我们称之为不可约表示矩阵的直和,表示为

$$S\Gamma(R)S^{-1}=\begin{bmatrix}\Gamma_1 & & & \\ & \Gamma_2 & 0 & \\ & 0 & \Gamma_2 & \\ & & & \Gamma_3\end{bmatrix}=\sum_i n_i\Gamma_i(R) \tag{4-37}$$

由于特征标(迹)不因相似变换而改变,故特征标也满足与表示矩阵相同的约化关系,即对(4-37)等式左右两边求迹,有

$$\chi(R)=\sum_i n_i\chi_i(R)=n_1\chi_1(R)+n_2\chi_2(R)+\cdots \tag{4-38}$$

所以,关键的问题在于如何求出可约表示中任一特定不可约表示 $\Gamma_i$ 的出现次数 $n_i$。为此,需再引入两个定理。

**定理 3** 共轭类群元素的特征标相同。

**定理 4** 群的不可约表示特征标满足正交归一化条件。

$$\frac{1}{h}\sum_R\chi_i(R)\chi_j(R)=\delta_{ij} \tag{4-39}$$

**表 4.6　$C_{3v}$群的特征标表**

| | $I$ | $2C_2$ | $3\sigma$ | |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | $z$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | $-1$ | $R_z$ |
| $E$ | 2 | $-1$ | 0 | $(x,y)$ |

根据表 4.5 容易求出 $C_{3v}$群的各不可约表示的特征标,列于表 4.6。由于 $C_3,C_3^2$ 以及 $\sigma_a,\sigma_b,\sigma_c$ 分属同一共轭类,有相同的特征标,故只需按类列出。根据表 4.6 可直接检验定理 4 的成立,如

$$\frac{1}{6}\sum_R \chi_A(R)\chi_A(R)=\frac{1}{6}[1+2+3]=1$$

$$\frac{1}{6}\sum_R \chi_A(R)\chi_E(R)=\frac{1}{6}[1\cdot 2+2(1\times(-1))+3(1\times 0)]=0$$

在(4－38)式两端乘 $\chi_i(R)$,然后对群元素 $R$ 求和,并利用定理 4,可得

$$n_i=\frac{1}{h}\sum_R \chi_i(R)\chi(R) \tag{4-40}$$

例如,以向量$(x,y,z)$为基的 $C_{3v}$群的三维表示乃是可约的,根据其特征标:$\chi(I)=3,\chi(C_3)=0,\chi(\sigma)=1$ 及表 4.6,由(4－40)式可求出各不可约表示出现的次数为

$$n_{A_1}=\frac{1}{6}\{3\times 1+2(0\times 1)+3(1\times 1)\}=1$$

$$n_{A_2}=0,n_E=1$$

若以 $\Gamma$ 代表这一可约表示,以上结果就可写成

$$\Gamma=A_1+E$$

**定理 5**　群的不可约表示基函数彼此正交。

$$\int_\tau \Phi^*_{\Gamma_\alpha}(\boldsymbol{r})\Phi_{\Gamma'_{\alpha'}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=k\delta_{\Gamma\Gamma'}\delta_{\alpha\alpha'}$$

$\Gamma,\Gamma'$代表不可约表示,$\alpha,\alpha'$为多维表示的分量(基函数)指标,$k$ 为归一化常数。定理的详细含义是:(1)属于不同不可约表示的基函数相互正交;(2)

属于同一不可约表示的不同分量的基函数相互正交。

## §4.6 群论与波动方程

### 4.6.1 波函数的对称性

群论应用于量子力学是与波动方程在对称操作下的行为有关。Hamilton算符先按经典意义写成体系的动能与势能之和，然后将动能表成二阶微分算符的形式而成。因此，在体系的各种等价构型中，Hamilton算符的形式应是不变的。等价构型之间的转变是通过对称操作完成的，波动方程在对称操作 $R$ 的作用下

$$\hat{H}\psi = E\psi \xrightarrow{R} R\,\hat{H}\psi = RE\psi \tag{4-41}$$

$R\,\hat{H}\psi = R(\hat{H}\psi)$，意味着算符 $\hat{H}$ 及波函数 $\psi$ 中的变量应换成等价构型的变量，这对 $\hat{H}$ 无影响，即 $R(\hat{H}\psi) = \hat{H}R\psi$。由此我们得到 $R\,\hat{H} = \hat{H}R$（所有对称操作都与 Hamilton 算符对易），或 $R\,\hat{H}R^{-1} = \hat{H}$，表明 Hamilton 量在对称操作下是不变量。在(4-41)式中引入 $R^{-1}R(=I)$ 因子

$$R\,\hat{H}(R^{-1}R)\psi = ER\psi,\quad (R\,\hat{H}R^{-1})(R\psi) = E(R\psi)$$

从而

$$\hat{H}(R\psi) = E(R\psi) \tag{4-42}$$

表明 $R\psi$ 是本征函数，属于同一本征值 $E$。如果 $\psi$ 是非简并态且已归一化，则只可能有

$$R\psi = \pm\psi \tag{4-43}$$

随着 $R$ 取遍所有的对称操作，波函数 $\psi$ 就衍生出一个一维表示，自然是不可约的。若 $E$ 的本征函数是简并的，简并度为 $l$，由于 $R\psi_i$ 仍然是 $E$ 的本征函数，故它必是 $l$ 个简并本征函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_l$ 的线性组合

$$R\psi_i = \sum_{j=1}^{l} r_{ij}\psi_j \quad (i = 1, 2, \cdots, l) \tag{4-44}$$

把以上 $l$ 个方程合在一起写成矩阵形式

$$R\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_l\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}r_{11} & r_{12}\cdots r_{1l}\\ r_{21} & r_{22}\cdots r_{2l}\\ \vdots & \vdots\\ r_{l1} & r_{l2}\cdots r_{ll}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_l\end{bmatrix} \tag{4-45}$$

这时,$R$ 就与 $l$ 维矩阵($r_{ij}$)相对应。当 $R$ 取遍 $h$ 个对称操作后,所得全部矩阵符合群的条件,就构成以 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_l$ 为基的群表示。如果能量 $E$ 的态不发生偶然简并,这一群表示也应是不可约的。因此,哈密顿算符的本征波函数构成了分子点群的不可约表示的基。这启示我们:一定方案下的群不可约表示基函数,可以给出近似波函数的最佳模拟。

对化学问题的深入研究通常要立足于寻求波动方程的近似解。在确定的方案下,首先在初级水平上选用一组函数(例如组成原子的原子轨道集合),按照波函数是群的不可约表示基的要求,对这些基按不可约表示进行分类,再将同一不可约表示的基组合起来而造出近似波函数。如在 LCAO 方案下处理分子的成键问题,选定诸价原子轨道为基集合,分别对等价原子的原子轨道进行分类,然后将属于群的同一不可约表示的原子轨道组合为分子轨道,计算能级,获得基态波函数。

### 4.6.2 对称性分子轨道

本节以 $NH_3$ 为例,阐明如何利用对称性来造出近似分子轨道,解释成键作用及分子性质。$NH_3$ 属于点群 $C_{3v}$,坐标选择如前所述:N 为原点,$C_3$ 轴为 $z$ 轴,选用右手坐标系,反映面 $\sigma_a$ 为 $yz$ 平面,三个氢原子的球坐标角 $(\theta,\varphi)$是 $a\left(\theta,\frac{\pi}{2}\right)$,$b(\theta,\pi+30^\circ)$,$c(\theta,2\pi-30^\circ)$,其中 $\theta\approx128^\circ$。

**表 4.7 $NH_3$ 的等价轨道分类及特征标**

| | | $I$ | $2C_3$ | $3\sigma$ | 群表示 |
|---|---|---|---|---|---|
| N | $2s$ | 1 | 1 | 1 | $A_1$ |
| | $2p_z$ | 1 | 1 | 1 | $A_1$ |
| | $2p_x,2p_y$ | 2 | −1 | 0 | $E$ |
| H | $a,b,c$ | 3 | 0 | 1 | $A_1+E$ |

在考虑成键作用时,将涉及 N 的四个价原子轨道:$2s$,$2p_z$,$2p_x$,$2p_y$,以

及三个H的1$s$原子轨道:简记为$a,b,c$。把这七个轨函作为$C_{3v}$群的群表示的基向量的分量,将衍生出一个七维的矩阵表示。因为$C_{3v}$群只有一维与二维的不可约表示,该七维表示必是可约的。考虑到只有等价原子轨道可能在对称操作下相互变换,若七个轨函可以按等价轨道来排序,七维表示矩阵就自动取对称方块形式,而已经被部分约化,结果列于表4.7。其中,氮原子N作为中心原子,$(p_x,p_y,p_z)$与$(x,y,z)$的向量性质相同,故而群分类也相同(参看表4.6)。三个H等价轨道在恒等操作下不变,$C_3$使之轮换,$\sigma$只使一对1$s$轨道对换,分别对应的矩阵为

$$I:\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad C_3:\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \sigma:\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}$$

根据其特征标(表4.7最后一行),可推知由三个H1$s$轨道作基的群表示矩阵能被约化为$A_1+E$。

下一步是重新组合三个1$s$等价轨道,使之成为$A_1$与$E$两类不可约表示的基,称群原子轨道。可由同属一个不可约表示的N原子轨道在$a,b,c$点的取值来确定三个1$s$轨道在线性组合中的系数。例如,在造属于$A_1$不可约表示的$a,b,c$轨道组合时,可选同属$A_1$不可约表示的N原子的$s$或$p_z$轨道来确定系数,由于

$$(s)_a=(s)_b=(s)_c,\quad (p_z)_a=(p_z)_b=(p_z)_c$$

故得

$$\Phi_{A_1}=C\sum_{\alpha=a,b,c}(s)_\alpha\alpha=\frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c) \tag{4-46}$$

式中归一化系数$C$的确定是在忽略$a,b,c$间重叠下获得的。同理可造出$E$不可约表示群轨道的$x$与$y$分量

$$\begin{aligned}\Phi_{E_x}&=C\sum_{\alpha=a,b,c}(p_x)_\alpha\alpha\\&=N\sin\theta\left\{\left(\cos\frac{\pi}{2}\right)a+\cos(\pi+30^\circ)b+\cos(2\pi-30^\circ)c\right\}\\&=\frac{1}{\sqrt{2}}(b-c)\end{aligned} \tag{4-47}$$

$$\Phi_{E_y}=C\sum_{\alpha=a,b,c}(p_y)_\alpha\alpha$$

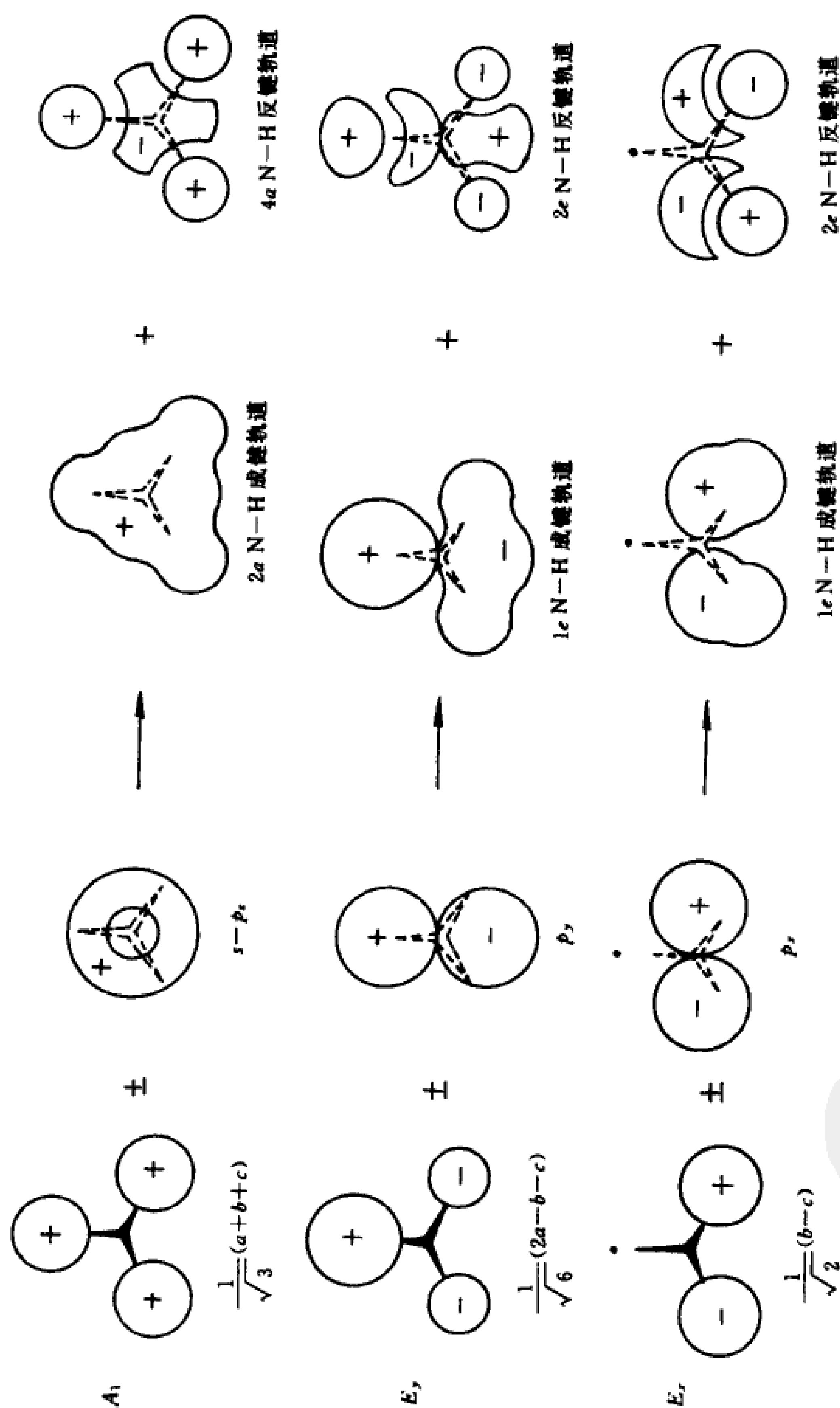



图 4.6 $NH_3$ 中的成键与反键轨道(沿三重轴俯视)

$3a_1$ 是含 $s$, $p_2$ 的孤对轨道，未画出。

$$= N\sin\theta\left\{\left(\sin\frac{\pi}{2}\right)a + \sin(\pi+30^\circ)b + \sin(2\pi-30^\circ)c\right\}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{6}}(2a-b-c) \tag{4-48}$$

分子轨道按分子点群的不可约表示进行分类,故只能由属同一类不可约表示的群原子轨道线性组合而成。对 $NH_3$ 分子,由三个 $A_1$ 不可约表示群原子轨道 $\left(s, p_z, \frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c)\right)$ 组合产生三个 $A_1$ 不可约表示的分子轨道;根据分子轨道成键三原则,由两对 $E$ 不可约表示的群原子轨道 $(2p_x, 2p_y)$, $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(b-c), \frac{1}{\sqrt{6}}(2a-b-c)\right)$ 通过成键(相加)和反键(相减)组合,产生两对二重简并的 $E$ 不可约表示的分子轨道,如图 4.6 所示。参照节面数增加轨道能量增加的原则,可排出各分子轨道的能量高低次序,绘出图 4.7 所示的能级图。中性氨分子(8 个价电子)的电子组态填充情况为 $(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$。当然,通过利用计算机求解以诸群原子轨道为基的 $NH_3$ 分子久期行列式(已化为一个三阶和两个二阶子行式的对角方块形式),也可以得到与图 4.7 能级次序一致的能级图,并给出占据分子轨道的能量为:$2a_1(-31.3\ \mathrm{eV})$;$1e(-17.1\ \mathrm{eV})$;$3a_1(-11.6\ \mathrm{eV})$,它们与光电子能谱给出的电离能数据 27.0,15.0,10.2 eV 定性一致。

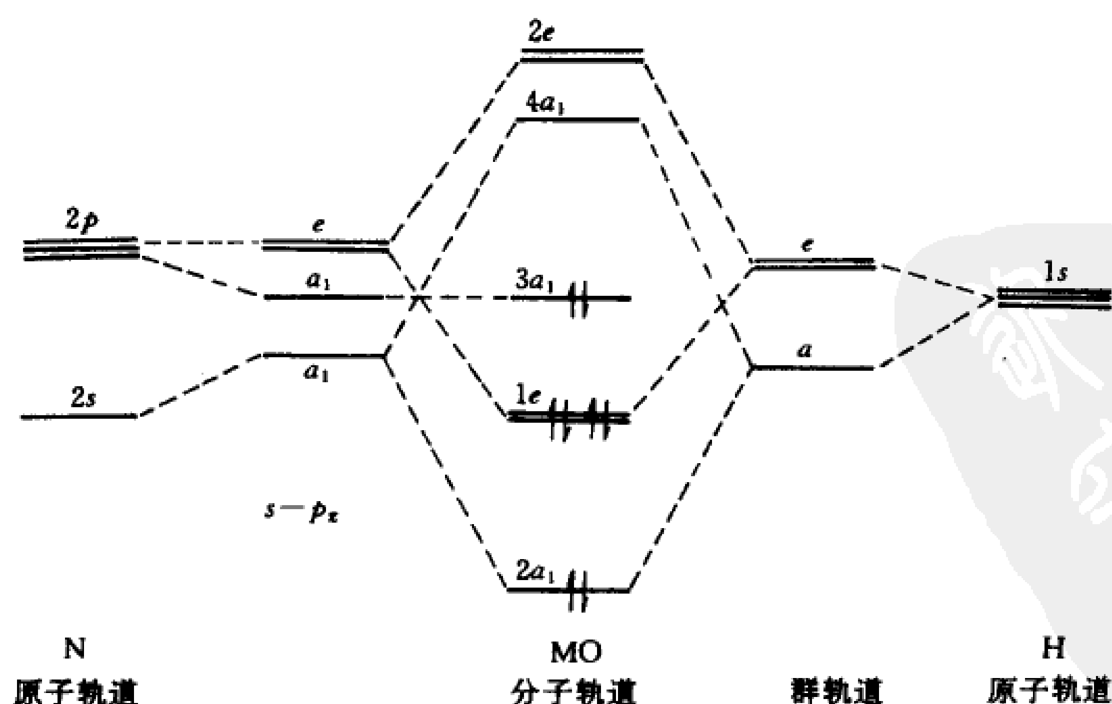



图 4.7 $NH_3$ 分子轨道能级图

### 4.6.3 直积

当存在两组基：$\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_l$ 和 $\varphi_1,\varphi_2,\cdots,\varphi_m$，它们是分子（或原子）的单电子波动方程的本征函数，在对称操作 $R$ 作用下，有

$$R\psi_i = \sum_{j=1}^{l} r_{ij}\psi_j \qquad (i=1,2,\cdots,l) \tag{4-49a}$$

$$R\varphi_k = \sum_{n=1}^{m} s_{kn}\varphi_n \qquad (k=1,2,\cdots,m) \tag{4-49b}$$

当 $R$ 遍及全部群元素时，就得到了两个群表示，一组 $l$ 阶矩阵和一组 $m$ 阶矩阵。若将乘积函数作为基：$\psi_j\varphi_n(j=1,2,\cdots,l;n=1,2,\cdots,m)$，经对称操作 $R$ 作用后，有

$$R(\psi_i\varphi_k) = \sum_{j=1}^{l}\sum_{n=1}^{m} r_{ij}s_{kn}\psi_j\varphi_n = \sum_{j}\sum_{l} u_{ik,jn}\psi_j\varphi_n \tag{4-50}$$

式中 $u_{ik,jn}=r_{ij}s_{kn}$是一个 $lm$ 阶矩阵，当 $R$ 遍及全部群元素时，提供一个 $lm$ 维表示，称直积表示。其特征标计算如下

$$\begin{aligned}\chi_{lm}(R) &= \sum_{jn} u_{jn,jn} = \sum_{j=1}^{l}\sum_{n=1}^{m} r_{jj}s_{nn} \\ &= \left(\sum_{j=1}^{l} r_{jj}\right)\left(\sum_{n=1}^{m} s_{nn}\right) = \chi_l(R)\chi_m(R)\end{aligned} \tag{4-51}$$

概括为以下定理。

**定理 6**　直积表示的特征标等于子表示的特征标的乘积。

一般而言，直积表示是可约的。在其约化的结果中，出现哪些不可约表示及其出现的次数，同样可根据(4-40)式推得。表 4.8 给出点群 $C_{3v}$的直积表示的约化。

表 4.8　$C_{3v}$群直积表示的特征标和约化

| | $I$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | |
|---|---|---|---|---|
| $A_1^2$ | 1 | 1 | 1 | $A_1$ |
| $A_2^2$ | 1 | 1 | 1 | $A_1$ |
| $A_1A_2$ | 1 | 1 | -1 | $A_2$ |
| $A_1E$ | 2 | -1 | 0 | $E$ |
| $A_2E$ | 2 | -1 | 0 | $E$ |
| $E^2$ | 4 | 1 | 0 | $A_1+A_2+E$ |

其实,在角动量相加规则中(参看 2.4.4),我们已涉及到了直积表示的约化问题;组态 $l_1l_2$ 由 $(2l_1+1)(2l_2+1)$ 个乘积轨函组成,在角动量算符 $L^2$ 作用下给出的直积表示维数为 $(2l_1+1)(2l_2+1)$,是可约表示,其约化结果中出现的不可约表示(角量子数)为 $l_1+l_2, l_1+l_2-1, \cdots, |l_1-l_2|$。

# 附录 4.1 化学上常见分子点群的特征标表

1. 无轴群

| $C_1$ | $I$ |
|---|---|
| $A$ | 1 |

| $C_s$ | $I$ | $\sigma_h$ | |
|---|---|---|---|
| $A'$ | 1 | 1 | $x, y, R_z$ |
| $A''$ | 1 | −1 | $z, R_x, R_y$ |

| $C_i$ | $I$ | $i$ | |
|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | $R_x, R_y, R_z$ |
| $A_u$ | 1 | −1 | $x, y, z$ |

2. $C_n$ 群

| $C_2$ | $I$ | $C_2$ | |
|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | $z, R_z$ |
| $B$ | 1 | −1 | $x, y, R_x, R_y$ |

| $C_3$ | $I$ | $C_3$ | $C_3^2$ | $\epsilon=\exp(2\pi i/3)$ |
|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | $z, R_z$ |
| $E$ | {1 | $\epsilon$ | $\epsilon^*$} | $(x, y)(R_x, R_y)$ |
| | {1 | $\epsilon^*$ | $\epsilon$} | |

| $C_4$ | $I$ | $C_4$ | $C_2$ | $C_4^3$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $z, R_z$ |
| $B$ | 1 | −1 | 1 | −1 | |
| $E$ | {1 | $i$ | −1 | $-i$} | $(x, y)(R_x, R_y)$ |
| | {1 | $-i$ | −1 | $i$} | |



3. $D_n$ 群

| $D_2$ | $I$ | $C_2(x)$ | $C_2(y)$ | $C_2(z)$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $B_1$ | 1 | 1 | −1 | −1 | $z, R_z$ |
| $B_2$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $y, R_y$ |
| $B_3$ | 1 | −1 | −1 | 1 | $x, R_x$ |

($D_3$ 参见表 5.3)

| $D_4$ | $I$ | $2C_4$ | $C_2(=C_4^2)$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | $z, R_z$ |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | |
| $B_2$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | |
| $E$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | $(x, y)(R_x, R_y)$ |

4. $C_{nv}$ 群

($C_{2v}$ 参见表 5.1)

($C_{3v}$ 参见表 4.6)

| $C_{4v}$ | $I$ | $2C_4$ | $C_2$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $z$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | $R_z$ |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | |
| $B_2$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | |
| $E$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | $(x, y)(R_x, R_y)$ |

5. $C_{nh}$ 群

| $C_{2h}$ | $I$ | $C_2$ | $i$ | $\sigma_h$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ |
| $B_g$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $R_x, R_y$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | −1 | −1 | $z$ |
| $B_u$ | 1 | −1 | −1 | 1 | $x, y$ |

| $C_{3h}$ | $I$ | $C_3$ | $C_3^2$ | $\sigma_h$ | $S_3$ | $S_3^5$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A'$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ |
| $E'$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\varepsilon$<br>$\varepsilon^*$ | $\varepsilon^*$<br>$\varepsilon$ | 1<br>1 | $\varepsilon$<br>$\varepsilon^*$ | $\varepsilon^*$<br>$\varepsilon$ | $(x,y)$ |
| $A''$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | $z$ |
| $E''$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $\varepsilon$<br>$\varepsilon^*$ | $\varepsilon^*$<br>$\varepsilon$ | −1<br>−1 | $-\varepsilon$<br>$-\varepsilon^*$ | $-\varepsilon^*$<br>$-\varepsilon$ | $(R_x,R_y)$ |

| $C_{4h}$ | $I$ | $C_4$ | $C_2$ | $C_4^3$ | $i$ | $S_4^3$ | $\sigma_h$ | $S_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ |
| $B_g$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | |
| $E_g$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $i$<br>$-i$ | −1<br>−1 | $-i$<br>$i$ | 1<br>1 | $i$<br>$-i$ | −1<br>−1 | $-i$<br>$i$ | $(R_x,R_y)$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | $z$ |
| $B_u$ | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | 1 | |
| $E_u$ | $\begin{cases}1\\1\end{cases}$ | $i$<br>$-i$ | −1<br>−1 | $-i$<br>$i$ | −1<br>−1 | $-i$<br>$i$ | 1<br>1 | $i$<br>$-i$ | $(x,y)$ |

6. $D_{nh}$群

($D_{2h}$参见表 5.5)

| $D_{3h}$ | $I$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1'$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_2'$ | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | $R_z$ |
| $E''$ | 2 | −1 | 0 | 2 | −1 | 0 | $(x,y)$ |
| $A_1''$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | |
| $A_2''$ | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | $z$ |
| $E''$ | 2 | −1 | 0 | −2 | 1 | 0 | $(R_x,R_y)$ |

| $D_{4h}$ | $I$ | $2C_4$ | $C_2$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | $i$ | $2S_4$ | $\sigma_h$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_{2g}$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | $R_z$ |
| $B_{1g}$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | |
| $B_{2g}$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | |
| $E_g$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | $(R_x, R_y)$ |
| $A_{1u}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | |
| $A_{2u}$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | 1 | 1 | $z$ |
| $B_{1u}$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | −1 | 1 | |
| $B_{2u}$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | |
| $E_u$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | −2 | 0 | 2 | 0 | 0 | $(x, y)$ |

7. $D_{nd}$群

| $D_{2d}$ | $I$ | $2S_4$ | $C_2$ | $2C_2'$ | $2\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | $R_z$ |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | |
| $B_2$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | $z$ |
| $E$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | $(x, y)$;$(R_x, R_y)$ |

| $D_{3d}$ | $I$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $i$ | $2S_6$ | $3\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_{2g}$ | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | $R_z$ |
| $E_g$ | 2 | −1 | 0 | 2 | −1 | 0 | $(R_x, R_y)$ |
| $A_{1u}$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | |
| $A_{2u}$ | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | $z$ |
| $E_u$ | 2 | −1 | 0 | −2 | 1 | 0 | $(x, y)$ |

| $D_{4d}$ | $I$ | $2S_8$ | $2C_4$ | $2S_8^3$ | $C_2$ | $4C_2'$ | $4\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | $R_z$ |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | |
| $B_2$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | $z$ |
| $E_1$ | 2 | $\sqrt{2}$ | 0 | $-\sqrt{2}$ | −2 | 0 | 0 | $(x,y)$ |
| $E_2$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 2 | 0 | 0 | |
| $E_3$ | 2 | $-\sqrt{2}$ | 0 | $\sqrt{2}$ | −2 | 0 | 0 | $(R_x,R_y)$ |

8. $S_n$ 群

| $S_4$ | $I$ | $S_4$ | $C_2$ | $S_4^3$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ |
| $B$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $z$ |
| $E$ | $\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$ | $\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\right\}$ | $(x,y);(R_x,R_y)$ |

| $S_6$ | $I$ | $C_3$ | $C_3^2$ | $i$ | $S_6^5$ | $S_6$ | $\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $R_z$ |
| $E_g$ | $\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$ | $\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$ | $\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$ | $\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$ | $\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$ | $(R_x,R_y)$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | $z$ |
| $E_u$ | $\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$ | $\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$ | $\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$ | $\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$ | $\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$ | $(x,y)$ |

9. 高对称群

（$T_d$ 参见表 5.4）

（$O_h$ 参见表 7.1）

10. 线型分子的 $C_{\infty v}$群和 $D_{\infty h}$群

| $C_{\infty v}$ | $I$ | $2C_{\infty}^{\Phi}$ | … | $\infty\sigma_v$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1 \equiv \Sigma^+$ | 1 | 1 | … | 1 | $z$ |
| $A_2 \equiv \Sigma^-$ | 1 | 1 | … | $-1$ | $R_z$ |
| $E_1 \equiv \Pi$ | 2 | $2\cos\Phi$ | … | 0 | $(x,y);(R_x,R_y)$ |
| $E_2 \equiv \Delta$ | 2 | $2\cos2\Phi$ | … | 0 | |
| $E_3 = \Phi$ | 2 | $2\cos3\Phi$ | … | 0 | |
| … | … | … | … | … | |

| $D_{\infty h}$ | $I$ | $2C_{\infty}^{\Phi}$ | … | $\infty\sigma_v$ | $i$ | $2S_{\infty}^{\Phi}$ | … | $\infty C_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Sigma_g^+$ | 1 | 1 | … | 1 | 1 | 1 | … | 1 | |
| $\Sigma_g^-$ | 1 | 1 | … | $-1$ | 1 | 1 | … | $-1$ | $R_z$ |
| $\Pi_g$ | 2 | $2\cos\Phi$ | … | 0 | 2 | $-2\cos\Phi$ | … | 0 | $(R_x,R_y)$ |
| $\Delta_g$ | 2 | $2\cos2\Phi$ | … | 0 | 2 | $2\cos2\Phi$ | … | 0 | |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … | |
| $\Sigma_u^+$ | 1 | 1 | … | 1 | $-1$ | $-1$ | … | $-1$ | $z$ |
| $\Sigma_u^-$ | 1 | 1 | … | $-1$ | $-1$ | $-1$ | … | 1 | |
| $\Pi_u$ | 2 | $2\cos\Phi$ | … | 0 | $-2$ | $2\cos\Phi$ | … | 0 | $(x,y)$ |
| $\Delta_u$ | 2 | $2\cos2\Phi$ | … | 0 | $-2$ | $-2\cos2\Phi$ | … | 0 | |
| … | … | … | … | … | … | … | … | … | |

## 习　题

1. 水分子属于点群 $C_{2v}$，有四个对称操作：$I, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$，试造出乘法表。

2. 乙烯($C_2H_4$)属于点群 $D_{2h}$，有八个对称操作，它们是：$I$，绕三个相互垂直的二重轴的旋转 $C_2(x), C_2(y), C_2(z)$；反演 $i$；三个相互垂直的反映面 $\sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}$(参看图5.11)，试造出完整的乘法表。

3. 对于 $H_2O$，若令 $z$ 轴为二重轴，$\sigma_v, \sigma_v'$ 分别与 $xz, yz$ 平面重合，试给出所有对称操作作用于向量$(x,y,z)$的矩阵表示。若只以 $x, y$ 或 $z$ 为被作用向量，结果又如何？

4. 对于 $H_2O$，若以两个氢原子上的$(1s_A, 1s_B)$为二维向量，试给出所有对称操作作用于向量$(1s_A, 1s_B)$的矩阵表示。

5. 根据矩阵(4－9)式的乘法，说明 $C_n^jC_n^l = C_n^lC_n^j = C_n^{j+l}$ 及 $C_n^jC_n^{n-j} = I$。

6. 若将(4－19)式的乘法调换次序，求证 $C_2'(\theta)C_n(\varphi) = C_2'\left(\theta - \frac{\varphi}{2}\right)$，它告诉我们什么？推导出 $C_n(\varphi) = C_2'(\theta)C_2'\left(\theta - \frac{\varphi}{2}\right)$，说明其意义。

**7.** 通过矩阵相乘，求证(4－22)式和(4－23)式，即 $C_n(\varphi)\sigma_v(\theta)=\sigma_v\left(\theta+\frac{\varphi}{2}\right)$，$\sigma_v\left(\theta+\frac{\varphi}{2}\right)\sigma_v(\theta)=C_n(\varphi)$。

**8.** 证明 Abel 群的两个性质：(i)群中每一元素自成一类；(ii)所有不可约表示都是一维的。

**9.** 根据题 1 及题 2 的结果(乘法表)，说明 $C_{2v}$与 $D_{2h}$群是 Abel 群，并给出以 $x,y,z$ 为基的不可约表示。

**10.** 试根据表 4.3 给出点群 $D_2$，$D_3$，$D_4$ 的群元素序列及其共轭类划分。

**11.** $BF_3$ 属于点群 $D_{3h}$，它的 12 个元素分成 6 类，请具体论证说明之。

**12.** 请根据 $T_d$ 群及 $O_h$ 群中的对称元素(高重轴，映面等)说明它们分别有 24 个及 48 个对称操作。

**13.** 指出下列分子的对称元素及所属点群：$CO_2$(线型)，$NO_2$(弯曲)，$CH_3Cl$，$CH_2Cl_2$，顺式 CHCl＝CHCl，反式 CHCl＝CHCl，$B_2H_6$，苯，蒽、菲、氯苯、乙烷(交错型)、环己烷(椅式)、$S_8$(冠状，椅式)。

**14.** 旋光异构物体存在的条件是分子没有对称性或是只有 $C_n$ 旋转轴，按此准则检验题 13 中所列分子中，哪些存在旋光异构现象。

**15.** 甲烷分子属于点群 $T_d$，不可约表示维数≤3，当以 4 个 H 原子上的 $1s$ 轨函：$1s_A$，$1s_B$，$1s_C$，$1s_D$ 为基时，所得群表示必是可约的，试通过计算特征标，确认哪些不可约表示会出现。

**16.** 苯分子属于点群 $D_{6h}$，但对 6 个 H 上的 $1s$ 轨函的分类，只需用子群 $D_6$，(1)试根据点群 $D_6$，给出以 6 个 $1s$ 轨函为基的群表示的约化结果；(2)对 6 个 C 原子的 $2s$ 轨函，群表示的约化结果是否相似；(3)若认为 6 个 C—H 键是这两组轨道组合成的，试给出对应的能级图。

**17.** 过渡金属络合物 $ML_6$ 具有 $O_h$ 对称性，属于金属原子 M 的价轨道有 $d_{xy}$，$d_{yz}$，$d_{zx}$；$d_{z^2}$，$d_{x^2-y^2}$；$p_x$，$p_y$，$p_z$ 及 $s$，试说明它们的不可约表示类是：$T_{2g}(d_{xy},d_{yz},d_{zx})$，$E_g(d_{z^2},d_{x^2-y^2})$，及 $A_g(s)$。

**18.** 当有一个氘离子 $D^+$ 在三重轴方向与 $NH_3$ 结合成 $NH_3D^+$，试问 $NH_3$ 的能级(图 4.7)将发生什么变化，请画出 $NH_3D^+$ 的能级图。

**19.** $CH_3$，$BH_3$ 是平面正三角形分子，请按 $D_{3h}$或 $D_3$ 群进行群轨道分类：(1)C(B)的 $2s$，$2p_x$，$2p_y$，$2p_z$ 属于哪几种不可约表示；(2)H 的三个 $1s$ 轨道属于什么不可约表示，怎样造出群轨道；(3)由成键三原则组合成分子轨道，估算出能级图；(4)给出两个分子的基组态。

**20.** 在题 17 中已知 $ML_6$ 中的金属原子轨道按 $O_h$ 群分类为 $t_{2g}$，$e_g$，$t_{1u}$，$a_g$ 等，试求组态 $t_{2g}^2$，$e_g^2$，$t_{1u}^2$，$a_g^2$；$t_{2g}^1e_g^1$，作为基的直积表示的特征标及约化结果。

# 第五章　多原子分子

多原子分子的结构比双原子复杂,需要用一组键长和键角数据来表征其几何构型。通过波动方程的求解,原则上可计算出结合能、平衡几何构型和电荷密度等,并解释其中的成键作用和分子的性质。现时,已有很多种计算机程序可供利用,以完成这类研究计划。另一方面,针对化学是以复杂的大量分子为对象,人们力图采用简化的模型和图象来推理和总结多原子分子中电子的行为和成键的规律性。本章就以简单分子轨道(分子轨道)和定域键函数方法为工具,举例示范波函数和能级的近似推演和估算,由此总结出几何构型变化的规律。

## §5.1　分子轨道及能级

### 5.1.1　概述

分子轨道法的基本要点是求得分子中单个电子的轨道(轨函)及能级,然后按照电子的填充规则,得出基态或激发态。分子轨道及能级不仅与光电子能谱的实验结果相关联,且与分子的局域成键特征有关。虽然不能说明哪一个分子轨道属于哪一个键,但用平均化的观点可以分析出哪一组轨道代表哪一组键或代表哪一对孤对电子。因此,我们需要一种简单方法,以获得分子的分子轨道及能级图,即使是定性的结果,它对我们思考和分析分子的性质,也是非常有用的。

这种方法是前一章介绍过的群论方法。首先,将组成原子的价原子轨道收集起来(不必包括内层原子轨道),按点群分类属于不同的不可约表示,从中造出群轨道,再将同一不可约表示的群轨道组合成分子轨道,通过解子方块久期行列式,获得分子轨道及其能级。当同一不可约表示的群轨道不多于两个时,其结果乃是简单的成键－反键组合或者是保持原子轨道形式的非键分子轨道。根据分子轨道的节面行为和原子能级的固有顺序,很容易判断能级次序。我们期望在不作繁琐计算的前提下,给出分子轨道图形及能级序列。为此,要熟练地运用前一章的方法,给出一些典型分子的结果

来，如 $H_2O$，$BH_3$，$CH_4$，$C_2H_4$ 等。

### 5.1.2 $H_2O$

水分子属于点群 $C_{2v}$，对称操作有 $I, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$。将坐标原点选在氧原子上，$z$ 轴平分键角，$yz$ 为分子平面，$xz$ 与之垂直。于是，$C_2$ 代表绕 $z$ 轴旋转 180°的对称操作，$\sigma_v$ 及 $\sigma_v'$代表 $xz$，$yz$ 平面的反映。绘于图 5.1。

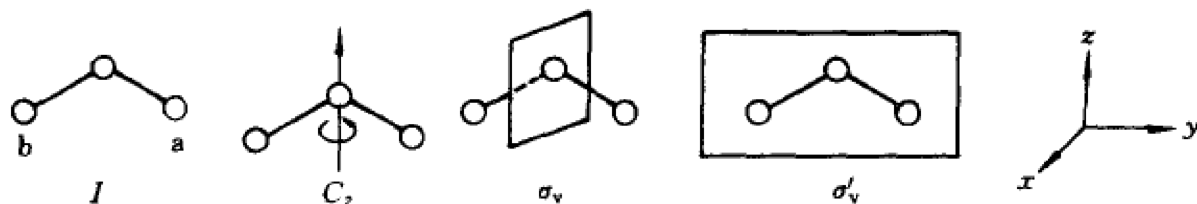



图 5.1 $C_{2v}$群中的对称操作

$C_{2v}$群是 Abel 群，有四个一维表示，其符号、特征标及基函数列于表 5.1。

表 5.1 $C_{2v}$群的特征标及基

| | $I$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $z$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | −1 | −1 | $xy$ |
| $B_1$ | 1 | −1 | 1 | −1 | $x, xz$ |
| $B_2$ | 1 | −1 | −1 | 1 | $y, yz$ |

参加成键的原子轨道涉及氧原子主量子数为 2 的 $s$，$p_x$，$p_y$ 和 $p_z$ 轨道，及氢原子的 1$s$ 轨道 $a$ 与 $b$。容易得知氧原子的 2$s$ 轨道属于恒等表示 $A_1$，而 $p_x, p_y, p_z$ 与 $x, y, z$ 的行为相同，分属于不可约表示 $B_1, B_2, A_1$。$a, b$ 作为一组不可分开的基函数在对称操作作用下，衍生出一个二维可约表示

$$I\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix},\qquad C_2\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix}\tag{5-1}$$

$$\sigma_v\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix},\qquad \sigma_v'\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\b\end{bmatrix}\tag{5-2}$$

特征标等于 2,0,0,2，由表 5.1 看出，它可约化为 $A_1+B_2$，因为后两者特征标之和也等于 2,0,0,2。为此，$a$ 与 $b$ 需重新组合成分别属于 $A_1$ 和 $B_2$ 的

基函数,组合系数由中心基函数 $z$($A_1$ 类表示)与 $y$($B_2$ 类表示)在 $a$,$b$ 两点的相对值及归一化条件确定。由于 $(z)_a=(z)_b$,$(y)_a=-(y)_b$,有

$$
\begin{aligned}
\phi_{a_1} &= N\sum_{\alpha=a,b}(z)_\alpha\alpha=\frac{1}{\sqrt{2}}(a+b)\\
\phi_{b_2} &= N\sum_{\alpha=a,b}(y)_\alpha\alpha=\frac{1}{\sqrt{2}}(a-b)
\end{aligned}
\qquad (5-3)
$$

于是,群轨道分成三类,分属于 $A_1$,$B_1$ 和 $B_2$,示于图 5.2。

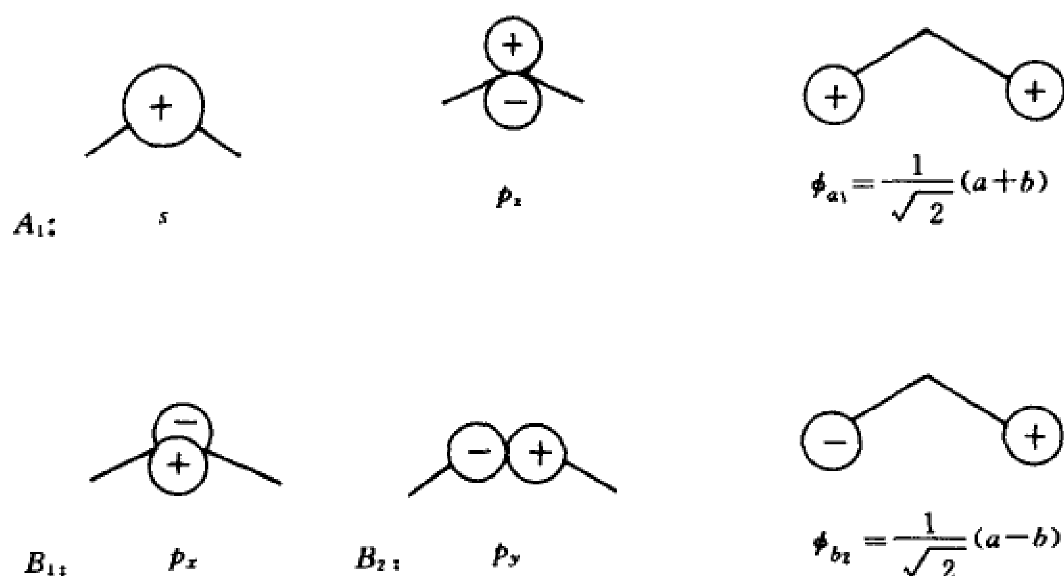



图 5.2 $H_2O$ 的六个群轨道

将属于同一不可约表示的群轨道组合为分子轨道,相当于分别求解 3 阶,1 阶及 2 阶久期方程,由此确定分子轨道及能级。由 2 阶久期方程可得出一个成键分子轨道($1b_2$)和一个反键分子轨道($2b_2$),它们分别是 $p_y$ 与 $\phi_{b_2}$ 的同相与反相组合;1 阶的结果是非键分子轨道($1b_1$),只含氧的 $p_x$ 原子轨道成分。可用图 5.3 的前三个图形分别表示之。

在 3 阶的久期方程中,因 $s$ 与 $p_z$ 同属氧原子,相互正交,可让它们先行线性组合,即采用"杂化"轨道来代替 $s$,$p_z$,令

$$
h=\frac{1}{\sqrt{2}}(s-p_z),\qquad h'=\frac{1}{\sqrt{2}}(s+p_z) \qquad (5-4)
$$

容易得知 $h$ 与 $h'$ 这两个杂化轨道也是正交归一化的

$$\int hh'\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}\left(\int s^2\mathrm{d}\tau - \int p_z{}^2\mathrm{d}\tau\right) = 0$$
$$\int h^2\mathrm{d}\tau = \int (h')^2\mathrm{d}\tau = 1 \tag{5-5}$$

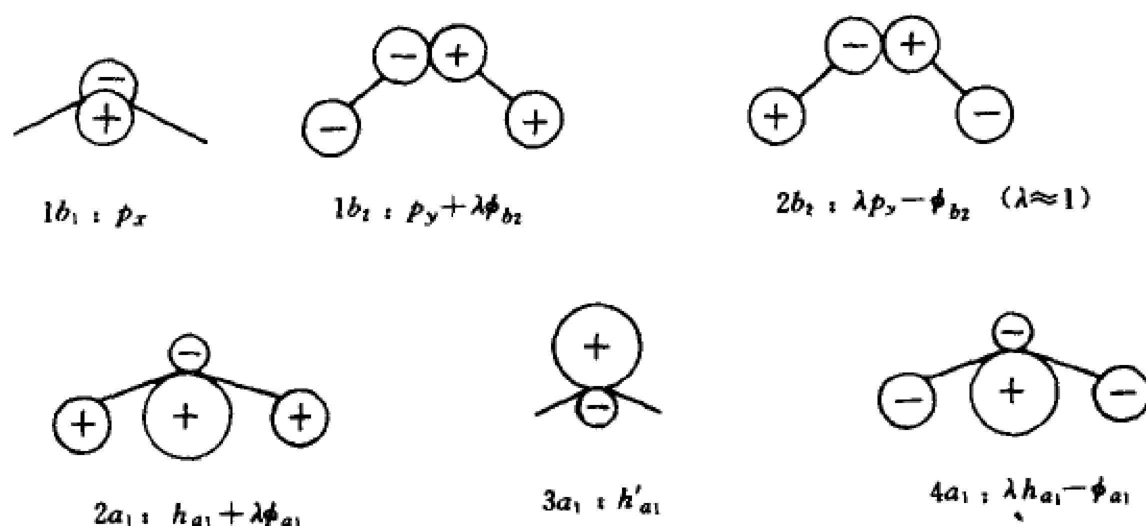



图 5.3 $H_2O$ 的分子轨道

而且能量相等,等于杂化之前 $s$ 和 $p_z$ 的能量平均值

$$E_h = E_{h'} = \int h\,\hat{H}h\,\mathrm{d}\tau = \int h'\hat{H}h'\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}(E_s + E_p) \tag{5-6}$$

杂化轨道有一节面,电荷密度偏向节面一侧,它们的图形示意于图 5.4。

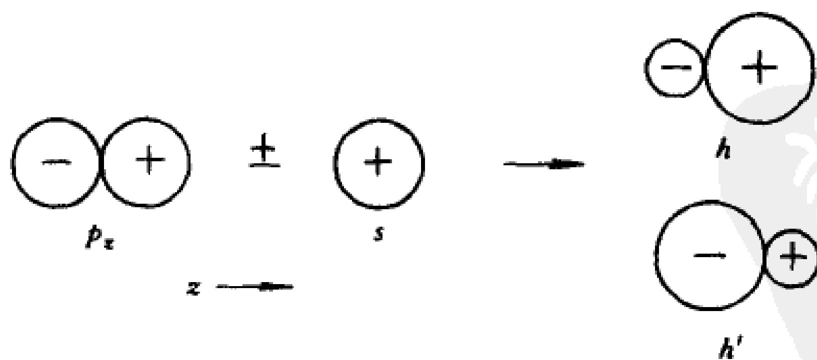



图 5.4 $sp$ 杂化轨道

由图形中轨道之间的重叠情况可得知 $h'$ 与 $\phi_{a1}$ 也是近乎正交的,这使 $h'$ 成为非键分子轨道:$3a_1 = h'$,3 阶久期行列式又约化为 1 阶与 2 阶方块,后者衍生出成键及反键分子轨道:$2a_1$,$4a_1$。这三个分子轨道的形状示于图 5.3

的后一行。

根据上述讨论及对照图 5.3,可以推断出能级的次序来。由此画出能级图(图 5.5),它可解释 $H_2O$ 的结构与性质。

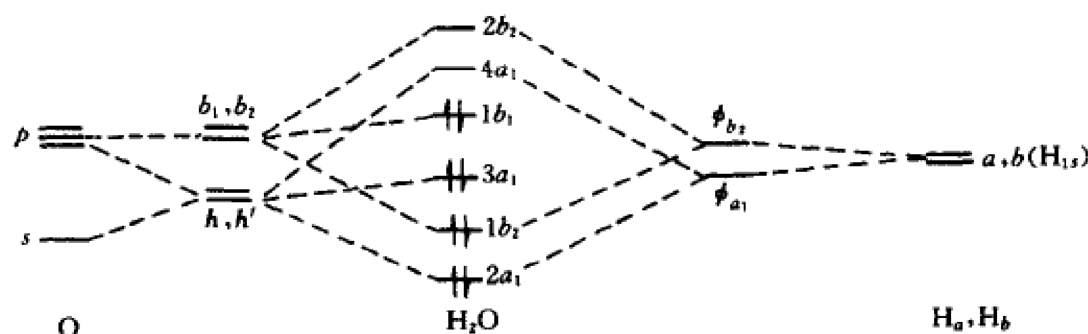



图 5.5 $H_2O$ 的能级图

基态电子组态是 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$,其中 $(1a_1)^2$ 代表氧的内层电子;$(2a_1)^2(1b_2)^2$ 是两对成键电子,对应于两个 O—H 键;$(3a_1)^2(1b_1)^2$ 代表两对孤对电子。孤对电子的能量高,且一端裸露,容易生成氢键,使水分子呈缔合状态;水的结晶态中 $H_2O$ 的 O 与四个 H 相联,OH 键两长两短。$H_2O$ 以 O 端与过渡金属离子生成配位键,也是孤对电子的作用。$H_2O$ 的光电子能谱有四个峰值:12.62,13.78,17.02 及 32.2 eV,被指定为 $1b_1, 3a_1, 1b_2$ 及 $2a_1$ 轨道上电子的电离能。

### 5.1.3 $BH_3$

$BH_3$ 是不稳定分子,仅作为反应中间体被质谱检测出,尚无结构数据,但理论计算结果表明它是平面正三角形,属于点群 $D_{3h}$。此处将它作为一种典型的几何构型,给出其分子轨道及能级图。

$D_{3h}$群有 12 个对称操作,这里只需根据其旋转子群 $D_3$ 进行处理。$D_3$ 群与 $C_{3v}$群相似(或称同构),乘法表相同(第四章表 4.2),其中,只需将三个反映面换成相应的 $C_2'$ 操作即可,两者的特征标表也几乎全相同,只是在 $D_3$ 中,$z$ 属于 $A_2$。

表 5.2 $D_3$ 群的特征标及基

| | $I$ | $2C_3$ | $3C_2'$ | |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | |
| $A_2$ | 1 | 1 | −1 | $z$ |
| E | 2 | −1 | 0 | $(x, y)$ |

H原子的等价 1$s$ 轨道 $a,b,c$ 衍生的可约表示被约化为 $A_1$ 和 $E$,群轨道形式与 $NH_3$ 的相同,具备下列的标准变换形式

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ e_x \\ e_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \tag{5-7}$$

硼原子的 $s$,$(p_x,p_y)$和 $p_z$ 属于 $A_1$,$E$ 和 $A_2$。经同一不可约表示群轨道的组合成为分子轨道,可估算出能级次序,从而绘出能级图。

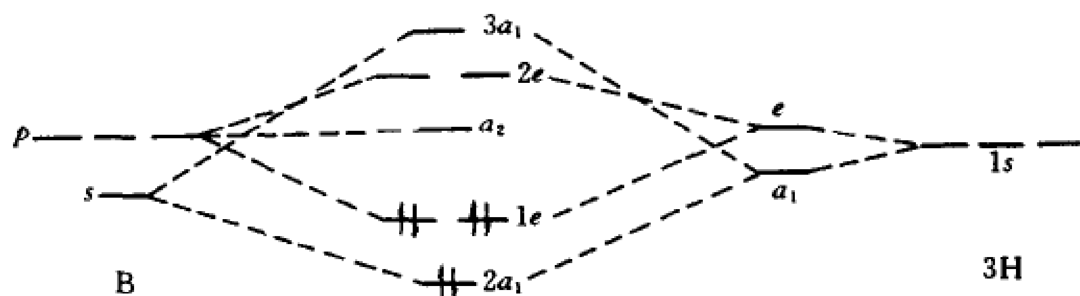



图 5.6 $BH_3$ 的能级图

### 5.1.4 $CH_4$

甲烷分子具有正四面体的几何构型,属于点群 $T_d$。$T_d$ 点群有 24 个对称操作,分成五类(见第四章,表 4.4),故不可约表示也是五种,维数分别为 1,1,2,3,3,符合[定理 2]

$$1^2+1^2+2^2+3^2+3^2=24$$

特征标表见表 5.3。

表 5.3 $T_d$ 群的特征标及基

| | $I$ | $8C_3$ | $3C_2$ | $S_4$ | $6\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | |
| $E$ | 2 | −1 | 2 | 0 | 0 | $(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$ |
| $T_1$ | 3 | 0 | −1 | 1 | −1 | |
| $T_2$ | 3 | 0 | −1 | −1 | 1 | $(x,y,z)(xy,xz,yz)$ |

参与成键的原子轨道有:C上的 $2s,2p_x,2p_y,2p_z$ 和四个等价H原子上的 $1s$ 轨道,H的位置及其上的 $1s$ 轨道用符号 $a,b,c,d$ 表示。坐标选择示于图5.7,C原子为原点,$a,b,c,d$ 占据立方体的四个顶点构成正四面体,它们的直角坐标如下(以CH键长为单位)

$$a(1,1,1),b(-1,1,-1),$$
$$c(1,-1,-1),d(-1,-1,1)$$

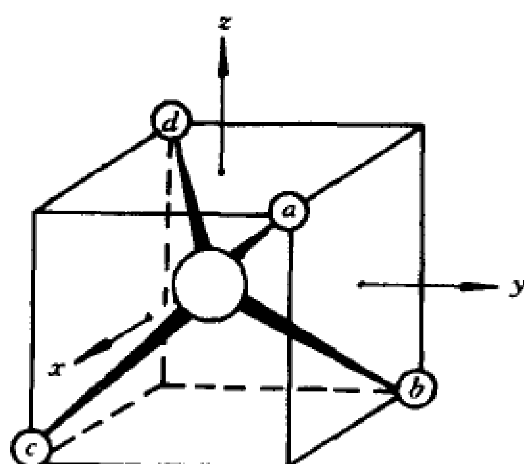



图5.7 $CH_4$ 的坐标系

$s$ 属于恒等表示 $A_1$;$(p_x,p_y,p_z)$ 与 $(x,y,z)$ 相同,属于三维不可约表示 $T_2$。四个等价的 $1s$ 轨道衍生出四维可约表示,特征标等于4,1,0,0,2,参照表5.3,可约化为

$$\Gamma(a,b,c,d)=A_1+T_2 \tag{5-8a}$$

由点 $a,b,c,d$ 的坐标及归一化条件,便可造出属于 $A_1$ 及 $T_2$ 的群轨道。

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ t_{2x} \\ t_{2y} \\ t_{2z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} \tag{5-8b}$$

它们分别与C上的 $s$ 及 $p_x,p_y,p_z$ 组合成四个成键与四个反键的分子轨道。图5.8给出了四个成键分子轨道,由此(节面的多少)看出,$a_1$ 能量最低,$t_{2x},t_{2y},t_{2z}$ 的能量相等,为三重简并能级。图5.9为能级图,$CH_4$ 的基组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$。四个C—H键由两组能量不等的八个电子的平均行为描述,光电子能谱证实了这两个能级的存在,见图5.10。

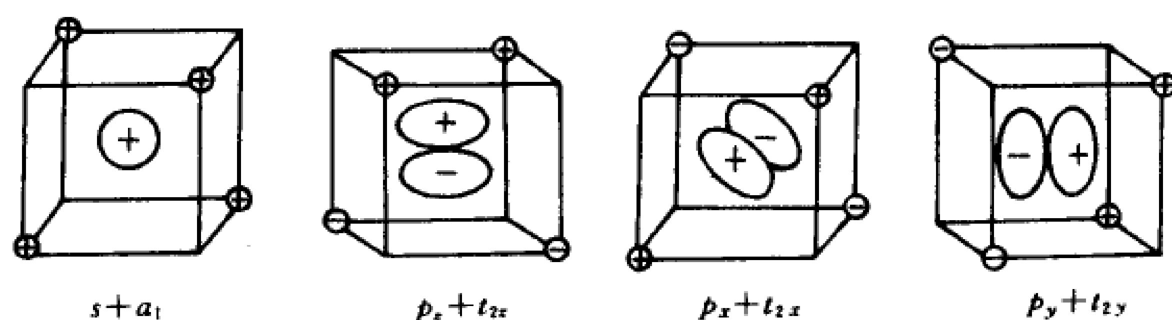



图 5.8 $CH_4$ 的成键分子轨道

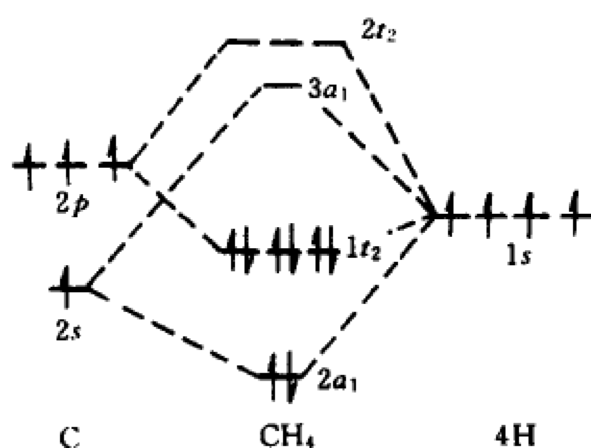



图 5.9 $CH_4$ 的能级图

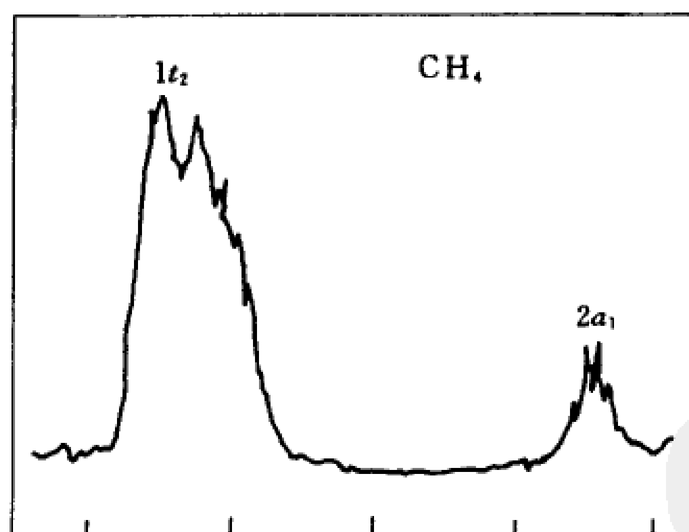



图 5.10 $CH_4$ 的光电子能谱图

## 5.1.5 $C_2H_4$

乙烯为平面构型，属于点群 $D_{2h}$，有八个对称操作，是 Abel 群，故有八个一维不可约表示。八个对称操作是恒等操作 $I$；绕三个相互垂直的二重轴的旋转：$C_2(x)$，$C_2(y)$，$C_2(z)$；反演 $i$；三个相互垂直的映面的反映：$\sigma(xy)$，$\sigma(yz)$，$\sigma(zx)$，它们的几何位置示意于图 5.11。特征标及不可约基列于表 5.4。

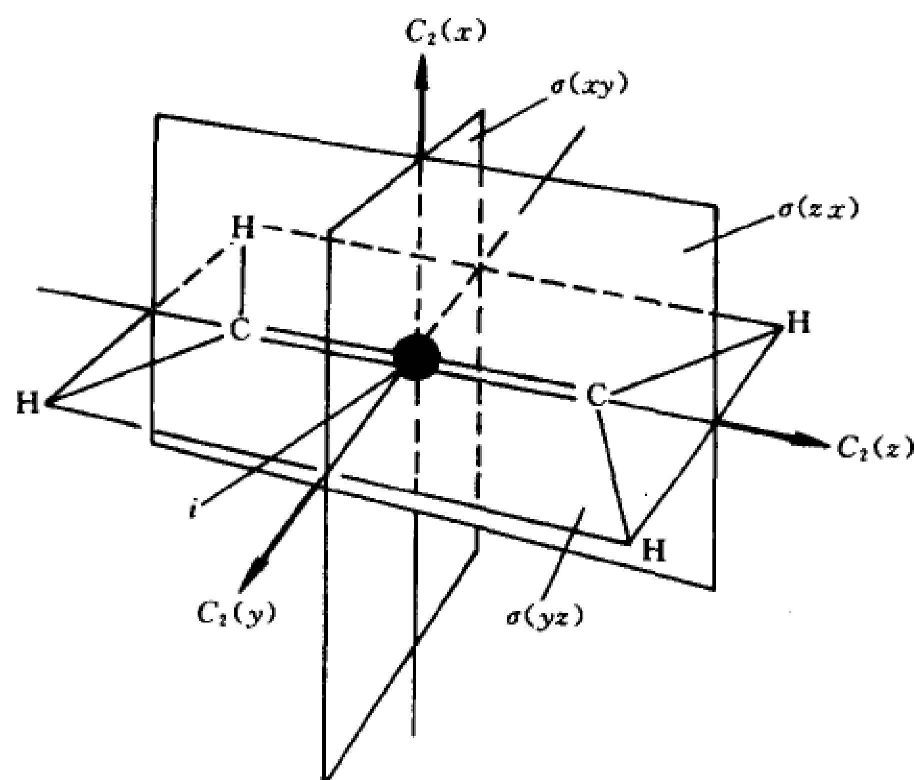



图 5.11 乙烯分子的对称元素

表 5.4 $D_{2h}$群的特征标及基

| | $I$ | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | $i$ | $\sigma(xy)$ | $\sigma(zx)$ | $\sigma(yz)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $z^2, x^2-y^2$ |
| $B_{1g}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | $xy$ |
| $B_{2g}$ | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | $xz$ |
| $B_{3g}$ | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | $yz$ |
| $A_u$ | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| $B_{1u}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | $z$ |
| $B_{2u}$ | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | $y$ |
| $B_{3u}$ | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x$ |

我们可以仿照前面的做法,从二个 C 及四个 H 的 12 个原子轨道出发,造出群轨道和分子轨道。但若有 $CH_2$ 的分子轨道可利用,则只要将二个 $CH_2$ 的分子轨道按对称性要求和能量相近原则组合起来,就能得到 $C_2H_4$ 的分子轨道及能级图。在简单分子轨道方案下,$H_2O$ 与 $CH_2$ 有着相似的分子轨道。为了得到乙烯的占据分子轨道,只需考虑二个 $CH_2$ 的四个占据分子轨道:$2a_1, 1b_2, 3a_1$ 及 $1b_1$,将能量相等的 $CH_2$ 轨道按同相及反相组合,再根据 C—C 间的重叠大小,确定能级次序,图 5.12 中绘出了能级图及分

子轨道。能量低的五个占据能级对应于四个 C—H 键和一个 C—C 单键。可以看出，平均而言，C—H 键能量低于 C—C 键能量，与键能实验值 420 kJ/mol(C—C)及 350 kJ/mol(C—H)一致。最高占据为 $\pi_{CC}$轨道，对应于 CC 双键。

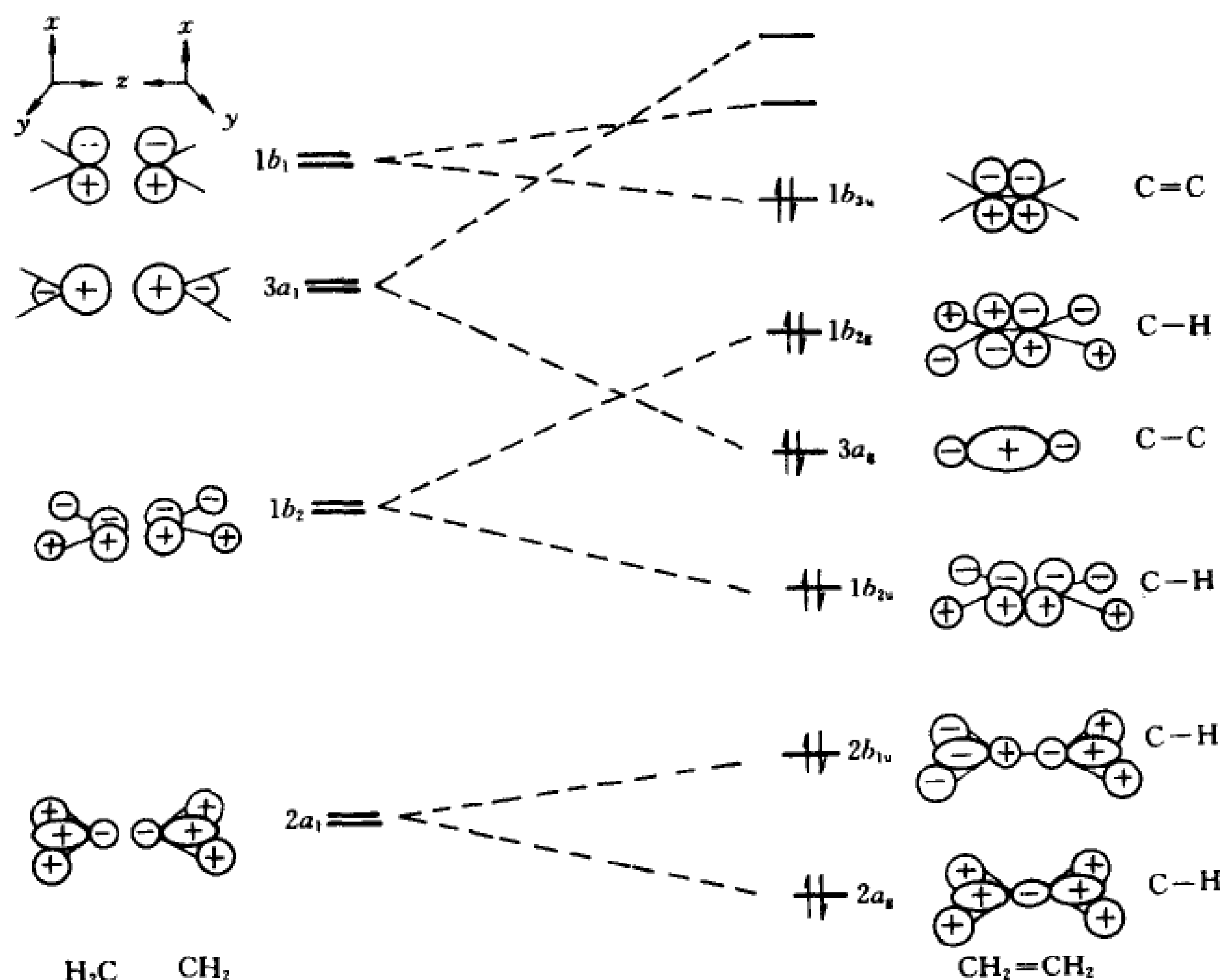



图 5.12 乙烯分子能级图

## §5.2 几何构型

### 5.2.1 Walsh 规则

上一节给出了一些典型分子的分子轨道和能级图，但未讨论到它们的稳定几何构型，因为这要涉及数值计算及较复杂的定量处理。如果只立足于取得定性结果，则在能级图的对称性基础上，可以得到几何构型与电子数的变化关系。Walsh 首先分析了当分子的几何构型改变时，能级之间的对称性相关。构造能级相关图需遵守以下规则(参看第三章§3.5)

(1) 找出同一分子的两种几何构型所含有的公共点群，按此点群分类的分子轨道以对称性相同和能量相近原则自下而上地相互关联；

(2) 同类能级的联线不能相交。

## 5.2.2 $AH_2$

在简单的分子轨道方案内，$H_2O$ 的能级序列对同类分子 $AH_2$ 也适用。随着键角∠HAH 的变化，各能级的升降趋势不同，这可以从原子轨道的相互作用看出。在分子轨道 $2a_1$ 中 H 的 $1s$ 原子轨道 $a$，$b$ 为同位相，当键角增大时，其成键作用减弱，能量就要升高。$1b_2$ 中 $a$，$b$ 为反位相，能量则随键角增大而降低。$1b_1$ 为 A 原子的 $p_x$，与键角无关。$3a_1$ 的杂化程度随键角增大而消减，能量要升高。如果将直线构型的 $AH_2$ 能级置于左端，弯曲型(∠HAH = 90°)能级序列置于右端，按公共点群是 $C_{2v}$ 将两端能级关联，联线的坡度描写键角变化时能级升降情况。随着填充电子的多少，将指示出是直线构型能量最低，还是弯曲构型能量最低(图 5.13)。

图 5.13 中联线表明只有当价电子数为 3～4 时，$AH_2$ 才可能是直线构型，否则均为弯曲构型。当然，定性讨论不能指明键角的具体数值。表 5.5 收集了一些数据，其中有的是不稳定分子，所列出的几何构型有的只有计算结果。这些数据与由图 5.13 作出的简单预测是一致的。

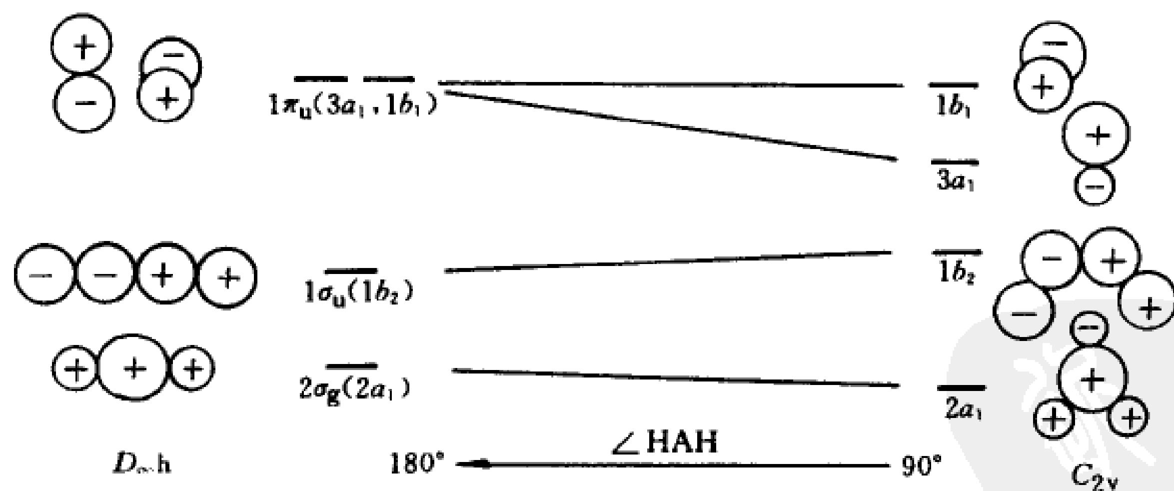



图 5.13 $AH_2$ 的能级－键角相关图

**表 5.5 $AH_2$ 分子的几何构型[1)]**

| 价电子数 | 1～2 | 3～4 | 5～6 | 7～8 |
|---|---|---|---|---|
| 能量关系 | $D_{\infty h} > C_{2v}$ | $D_{\infty h} < C_{2v}$ | $D_{\infty h} > C_{2v}$ | $D_{\infty h} > C_{2v}$ |
| 稳定构型 | 弯曲 | 直线 | 弯曲 | 弯曲 |

（续表）

| 价电子数 | 1～2 | 3～4 | 5～6 | 7～8 |
|---|---|---|---|---|
| 实例 | $H_3^{2+}$，$H_3^+$<br>$LiH_2^+$ | $BeH_2$，$BH_2^+$<br>$H_3$ | $BH_2$，$AlH_2$<br>$CH_2$(136°)<br>$NH_2^+$(145°)<br>$SiH_2$(97°) | $NH_2$(103°)<br>$PH_2$(92°)<br>$H_2O$(104.5°) |

1）括号中数值为键角实验值

## 5.2.3 $AH_3$

我们已经得到过正三角锥分子($NH_3$)和平面正三角形分子 $BH_3$ 的能级图，它们的公共点群是 $C_{3v}$，由此可作出相关图，一端是平面构型，另一端是锥形，借此可讨论 $AH_3$ 的几何构型与电子数的关系。当锥形分子转变为平面型时，$\angle HAH$ 增大，使 $2a_1$ 能量升高，1e 能量下降，$3a_1$ 能量上升，这些变化都可以从分子轨道的图形看出。图 5.14 给出了相关图。表 5.6 给出电子数与稳定构型，并列出了一些实例。

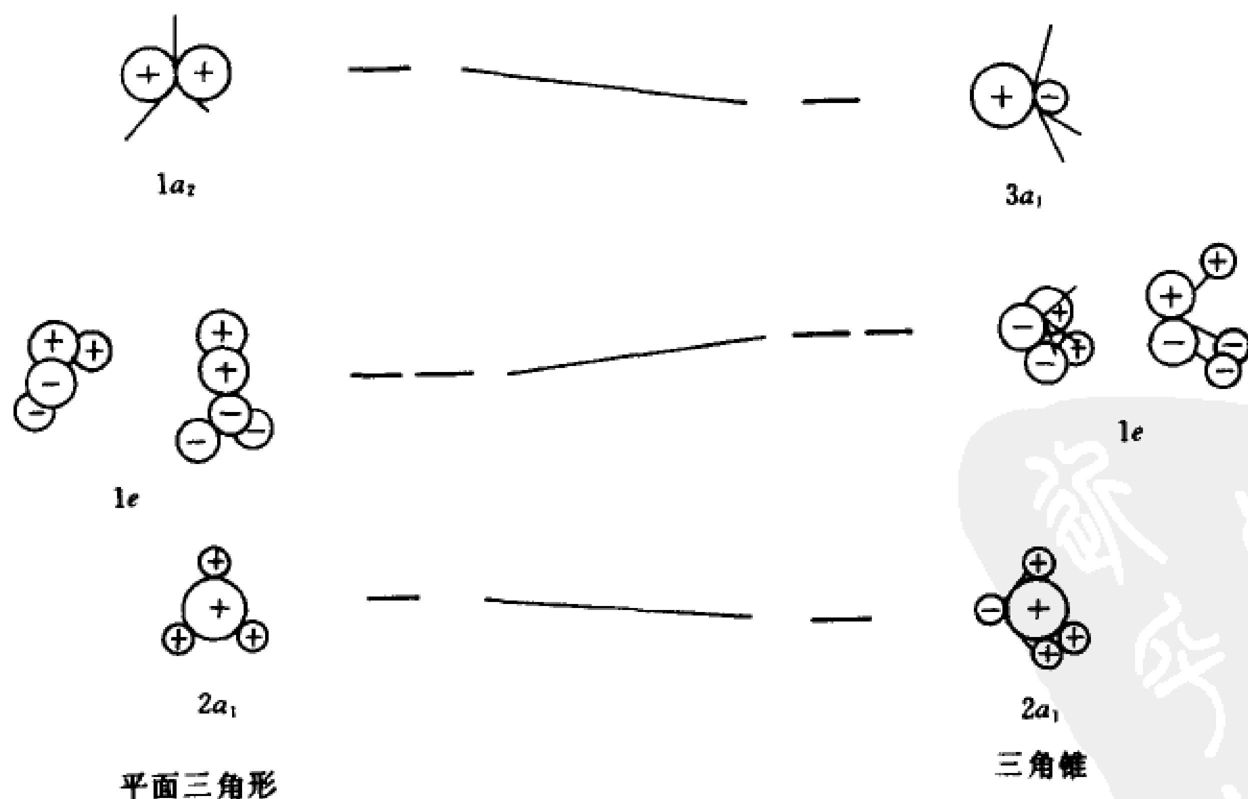



图 5.14 $AH_3$ 平面三角形与锥形能级相关图

表 5.6 $AH_3$ 分子的几何构型

| 价电子数 | 5~6 | 7~8 |
|---|---|---|
| 稳定构型 | 平面 | 锥形 |
| 实例 | $BH_3$,$CH_3^+$ | $CH_3$,$NH_3$,$H_3O^+$,$PH_3$ |

类似地,还可以画出其他类型分子的相关图,从中推测出它们的几何构型与电子数的关系,下面仅给出结论。

### 5.2.4 其他

(1) HAAH

价电子数为 10 时,是线形构型,如 $C_2H_2$;价电子数为 12 时,是弯曲平面构型,如 $N_2H_2$;价电子数为 14 时,是弯曲非平面构型,如 $H_2O_2$。

(2) HAB

价电子数为 10 时,是线形构型,如 HCN;价电子数为 11~14 时,则为弯曲构型,如 HCO,HNO,HOCl。

(3) $AB_3$

价电子数为 24 时,是平面构型,如 $BF_3$,$CO_3^{2-}$,$NO_3^-$,$SO_3$;价电子数为 25~26 时,是锥形构型,如 $ClO_3$,$IO_3^-$,$PF_3$;价电子数为 28 时,是平面构型,如 $ClF_3$。

(4) $AB_2$,BAC

价电子数为 16 时,是线形构型,如 $CO_2$,$N_2O$;价电子数为 17~20 时,是弯曲构型,其键角随电子数增加而减小,如 $NO_2$(134°),$O_3$(117°),$ClO_2$(117°),$OF_2$(103°)。

## §5.3 定域键函数

### 5.3.1 键的定域性

分子轨道提供了电子的离域图象,即电子的运动范围遍布整个分子。然而,有关键的定域性及其近似独立性的实验事实早为人熟知,键长、键能以及键的极性等具有可迁性,即在不同分子中它们保持接近相等的数值,从而这些数值表现为各种键的特征性质,给 Lewis 的电子对成键思想以有力的支持,并发展为现代的价键理论方法。分子的稳定性可看作来源于一组

键轨函的形成,每一个键轨函可容纳一对自旋反平行的电子,并对应于一个化学键。这种键轨函也犹如一个分子轨道,但不是离域的,而是定域的,一般是定域于两个原子之间的区域并沿着键轴扩展的。

在前面的章节中,我们是以对称性原理去寻找分子轨道和能级序列的,得到的是离域的分子轨道。现在,我们也可以换一个出发点,即按定域观点和最大重叠原则造出“定域”分子轨道来。以水分子为例加以说明。如图 5.15所示,氧原子为原点,为了以后讨论的方便,以分子平面为 $xy$ 平面,两个氢原子的 $1s$ 轨道 $a$,$b$ 分别与 $p_x$,$p_y$ 重叠,生成两个定域轨道 $b_1$ 与 $b_2$

$$\begin{aligned} b_1 &= N(p_x + \lambda a) \\ b_2 &= N(p_y + \lambda b) \end{aligned} \tag{5-9}$$

$p_z$ 垂直于分子平面,为非键轨道;$s$ 轨道能量较低,也近似为非键轨道。因而,$s$ 与 $p_z$ 分别描述两对孤电子。$b_1$,$b_2$,$s$,$p_z$ 互相正交,构成一组定域分子轨道。由于 $b_1$,$b_2$ 分别表征两个 O—H 键,键角应等于 90°,但∠HOH 实验值是 104.5°。为了弥合理论值与实验值之间的偏差,可假设 $p$ 轨道中混入了一定成分的 $s$ 轨道,成为“杂化”轨道,则定域键轨函间的夹角将大于 90°。这种以杂化为背景的定域键轨函方法对认识碳的立体化学,如烷、烯、炔的键角变化,曾起过重要的作用。

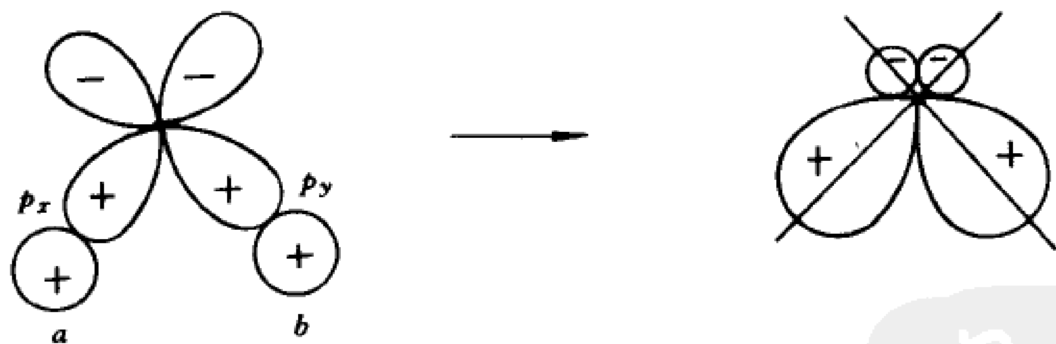



图 5.15 $H_2O$ 分子中的定域键轨道

### 5.3.2 杂化对键角的影响

利用离域或定域的分子轨道来描述成键作用,其简明性来自于分子轨道之间的正交性质,它保证了占据轨道在计算总能量和电荷密度时具有加和性。故杂化轨道也必须具有正交性。

由于 $p$ 轨道的向量性质,沿任一轴向的 $p$ 轨道都可表作 $p_x$,$p_y$,$p_z$ 的线性组合

$$p = \alpha p_x + \beta p_y + \gamma p_z \tag{5-10}$$

式中$(\alpha,\beta,\gamma)$代表该轴的方向余弦。考虑 $xy$ 平面内的一个轴，它与 $p_x$ 成 $\theta$ 角，沿此轴方向的 $p$ 轨道如图 5.16 所示。

$$p = p_x \cos\theta + p_y \sin\theta \tag{5-11}$$

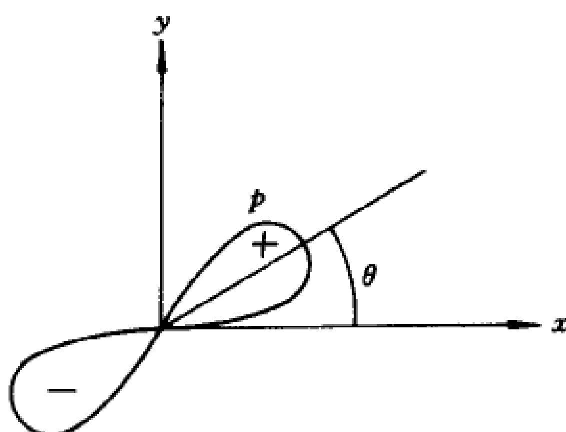



图 5.16 $p$ 轨道的向量性质

$a$ 轴和 $b$ 轴指向的杂化轨道，分别具有下列形式

$$h_a = N_a(s + \lambda_a p_a)$$
$$h_b = N_b(s + \lambda_b p_b) \tag{5-12}$$

其中 $\lambda_a,\lambda_b$ 决定于 $s-p$ 的混合程度，$N_a$ 与 $N_b$ 为归一化常数

$$N_a = 1/\sqrt{1+\lambda_a^2} \tag{5-13a}$$

$$N_b = 1/\sqrt{1+\lambda_b^2} \tag{5-13b}$$

正如在 $NH_3$ 及 $H_2O$ 的讨论中所指出的，用这样的杂化轨道与氢的 1$s$ 原子轨道组合成分子轨道时，由于重叠得到增加，能量更低。$h_a$ 与 $h_b$ 的图形及其夹角示于图 5.17。

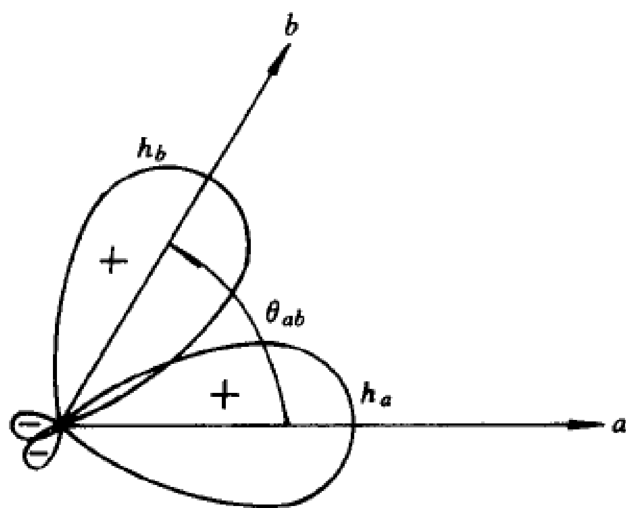



图 5.17 沿两个轴 $a,b$ 的杂化轨道

杂化轨道的正交性意味着 $h_a$ 与 $h_b$ 的重叠积分等于 0，设各种类型的 $p$ 轨道都已归一化，则有

$$\int h_a h_b \mathrm{d}\tau = N_a N_b [1 + \lambda_a \lambda_b \int p_a p_b \mathrm{d}\tau] = 0 \tag{5-14}$$

其中涉及 $sp_a$ 及 $sp_b$ 的积分因等于零，已予省略。若 $a$ 轴选作 $x$ 轴，即 $p_a = p_x$；$p_b$ 形式如(5－11)式，因而

$$\int p_a p_b \mathrm{d}\tau = \cos\theta_{ab} \int p_x^2 \mathrm{d}\tau + \sin\theta_{ab} \int p_x p_y \mathrm{d}\tau = \cos\theta_{ab} \tag{5-15}$$

代入(5－14)式后，得到

$$\cos\theta_{ab} = -1/(\lambda_a\lambda_b) \tag{5-16}$$

这表明了键角与杂化轨道中 $s,p$ 的成分有关。由于杂化轨道指向 $a$ 与 $b$，故 $\lambda_a,\lambda_b$ 应是正的，由此 $\cos\theta_{ab}$ 总是负的，所以，$\theta_{ab}$ 一定大于 90°。

若 $\lambda_a=\lambda_b$，则 $h_a=h_b$ 称为等性杂化轨道。若 $\lambda_a\neq\lambda_b$，则为非等性杂化。下面先讨论等性杂化，再讨论非等性杂化。

### 5.3.3 *sp* 杂化

杂化轨道中 $s$ 或 $p$ 成分由(5－12)式中的组合系数平方确定。由一个 $s$ 与一个 $p$ 形成两个等性杂化轨道。$s$ 在每一杂化轨道中的含量应为 $\frac{1}{2}$，即 $\frac{1}{1+\lambda^2}=\frac{1}{2}$。故 $\lambda=1$，于是 $\theta_{ab}=180°$。两个杂化轨道指向同一轴的相反方向，即 $p_a,p_b$ 方向相反。

$$h_a=\frac{1}{\sqrt{2}}(s+p_a),\quad h_b=\frac{1}{\sqrt{2}}(s+p_b) \tag{5-17}$$

若 $p_a$ 在 $z$ 轴正方向，则有 $p_a=p_z$，$p_b=-p_z$，故(5－17)式与(5－4)式相同，杂化轨道图形已示于图 5.4。

### 5.3.4 *sp*² 杂化

一个 $s$ 与两个 $p$ 形成三个等性杂化轨道，$s$ 在每一个杂化轨道中应占 $\frac{1}{1+\lambda^2}=\frac{1}{3}$，故 $\lambda=\sqrt{2}$；夹角满足 $\cos\theta=-\frac{1}{2}$，$\theta=120°$。这三个杂化轨道共面，其中 $p_a,p_b,p_c$ 互成 120°夹角，形式为

$$h_\alpha=\frac{1}{\sqrt{3}}(s+\sqrt{2}p_\alpha),\quad \alpha=a,b,c \tag{5-18}$$

若令 $p_a=p_y$，$b$ 轴与 $x$ 轴夹角为 －30°，$c$ 轴与 $x$ 轴的夹角为 210°，则仿照(5－11)式给出

$$p_b=\frac{\sqrt{3}}{2}p_x-\frac{1}{2}p_y,\quad p_c=-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x-\frac{1}{2}p_y \tag{5-19}$$

代入(5－18)式后，得到的 $h_a,h_b,h_c$ 为 $s,p_x,p_y$ 的线性组合(图 5.18)，可写成以下矩阵形式

$$\begin{bmatrix} h_a \\ h_b \\ h_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} \tag{5-20}$$

(5-20)式中的组合系数的意义是明确的。由于三个杂化轨道是等性的,含有相等比例的 $s$ 与 $p$ 轨道成分;$s$ 与 $p$ 的比例按电荷密度计算为 1:2,按波函数计算为 $1:\sqrt{2}$。每一杂化轨道含 $\frac{1}{3}s$,组合系数为 $1/\sqrt{3}$。由于规定了 $p_a = p_y$,$p_y$ 在 $h_a$ 中的相应系数为 $\sqrt{\frac{2}{3}}$。根据几何原理,剩下的 $\frac{1}{3}p_y$ 以系数 $-1/\sqrt{6}$ 均分于 $h_b$ 与 $h_c$ 中。同理,$p_x$ 以 $\pm\sqrt{\frac{1}{2}}$ 为系数均等地出现于 $h_b$ 与 $h_c$ 之中。

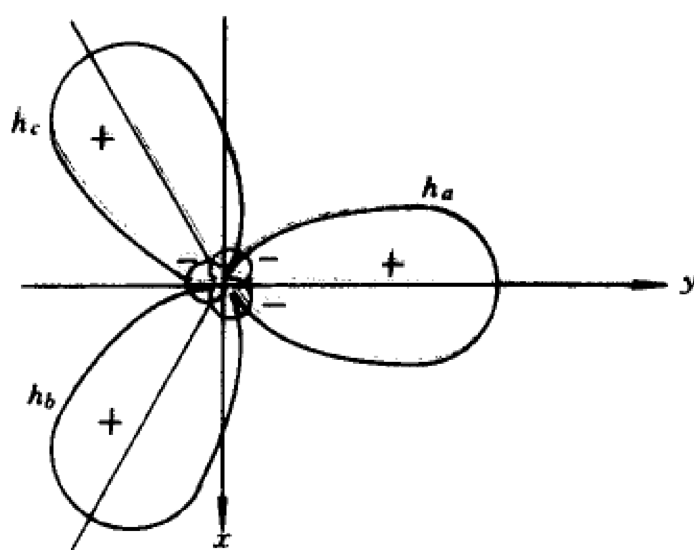



图 5.18 $sp^2$ 杂化轨道

在平面正三角分子 $BH_3$ 的分子轨道处理中,曾将三个等价氢 1$s$ 原子轨道按(5-7)式组合成群轨道,它们的变换矩阵恰好是(5-20)式变换矩阵的转置形式。实际上,两者互为逆矩阵,因

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{5-21}$$

它给出了群轨道与杂化轨道之间的内在联系。在 $BH_3$ 中,三个氢 1$s$ 原子轨道 $a,b,c$ 不符合分子点群不可约基的条件,故需重新组合成群轨道,以

便与B原子的同一不可约表示的原子轨道重叠为离域分子轨道。反之,若要造出对应于B—H键的定域分子轨道,则需将B上的原子轨道按 $a,b,c$ 的指向进行对称组合,故两种组合方式互为逆变换。这虽然是数学演算的结果,但对理解和实现离域分子轨道与定域分子轨道的转变以及描述成键作用的等价性方面是有益的。

$BH_3$ 中三个等价B—H键函数或定域分子轨道取下列组合形式

$$\psi_\alpha = N(h_\alpha + \gamma_\alpha \alpha), \qquad \alpha = a, b, c \tag{5-22}$$

$\gamma$ 为组合系数,$N$ 为归一化常数。

### 5.3.5 $sp^3$ 杂化

根据完全相同的讨论,可以得到 $sp^3$ 杂化轨道为

$$h_\alpha = \frac{1}{2}(s + \sqrt{3} p_\alpha), \quad \alpha = a, b, c, d \tag{5-23}$$

它们分别从中心指向四面体顶角(图5.19),每个杂化轨道含1/4的 $s$ 成分,它们之间的键角满足 $\cos\theta = -1/3$,故 $\theta = 109°28'$。所有 $p_\alpha$($\alpha = a, b, c, d$)均可按(5-10)式表示为 $p_x, p_y, p_z$ 的线性组合,而使(5-23)式转换为 $s, p_x, p_y, p_z$ 的表达式。我们曾指出杂化轨道与群轨道之间有着互为逆变换的关系。在构造 $CH_4$ 的H1$s$ 群轨道时,已给出了(5-8)式的矩阵形式;现将它转置,即可得到四个杂化轨道

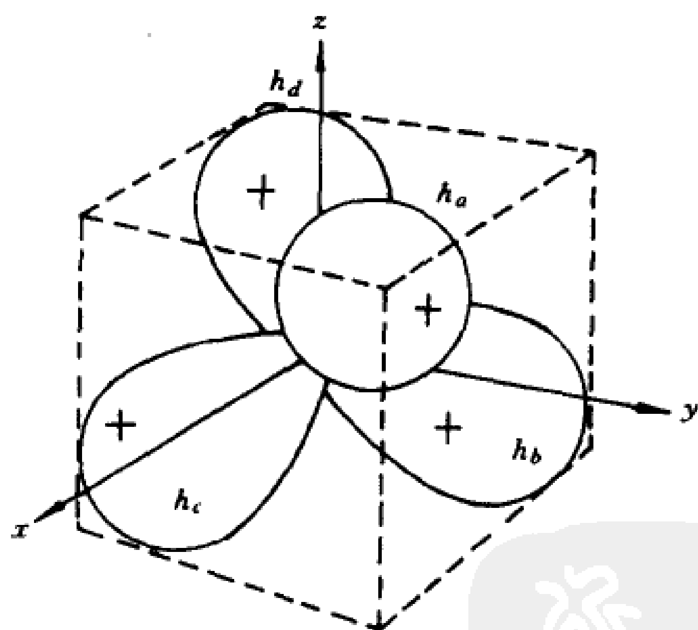


图5.19 $sp^3$ 杂化轨道

$$\begin{bmatrix} h_a \\ h_b \\ h_c \\ h_d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} \tag{5-24}$$

于是,甲烷的四个等性C—H键可由这四个杂化轨道与四个氢 $1s$ 原子轨道的重叠来描述。四个键函数有相等的能量。但是,键函数构成分子点群的可约表示基,不可能是单电子波动方程的解,因此不能用于电子能谱及光谱的指认。另一方面,不论是离域分子轨道或定域分子轨道方案,得到的总能量是不变的,是分子(多电子)波动方程的本征值。这就表明了两种方案仅是对电子的分布在分子内部进行不同划分而已,并不影响整体性质和行为的描述及表征。故由总能量制约的分子性质,如稳定性、反应活性、键能、键长、几何构型及极性等,均可在定域分子轨道的方案下,得到解释和预测,其优点是图象简单,符合直观。

以上关于杂化轨道的讨论,重点在"方向性"的描述,为价键的定域模式提供基础,而未涉及原子轨道径向函数对杂化轨道节面行为的影响细节。当采用Slater原子轨道构造杂化轨道,$s$,$p$ 轨道的径向函数相同

$$R_{2s}(r) = R_{2p}(r) = Nre^{-\xi r} \tag{5-25}$$

其中 $\xi$ 通过表2.5查得,例如 $\xi_c = 3.25$。(5-25)式说明 $R_{2s}(0) = R_{2p}(0) = 0$,意味着不仅 $p$ 轨道的节面通过原点(原子核),包含 $s$ 轨道成分的 $sp^n$ 杂化轨道的节面也都通过原点,像图5.17、图5.18及图5.19中所示的那样。但若用氢原子轨道来构造杂化轨道,根据表2.3,$R_{2s}(r) \neq R_{2p}(r)$,且在原点

$$R_{2s}(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \neq 0, \qquad R_{2p}(0) = 0 \tag{5-26}$$

表明未杂化的 $p$ 轨道中,节面虽通过原点,但是加入 $s$ 轨道成分后,杂化轨道的节面不再通过原点了。图5.20绘出了这种杂化轨道的等值线,其中节面偏离原点。

## 5.3.6 碳氢化合物

$sp^3$ 杂化构成的四面体键轨函普遍适用于描述饱和分子中四价碳的成键作用，即使有取代时，如 $CH_3F$ 分子，也可近似适用，这一组键的等同或近似等同，使 $CH_4$ 及其他饱和分子很不活泼，而不易起反应。$sp^2$ 杂化及键轨函适合于描述共轭分子平面内的 C—H 及 C—C 单键，剩余的 $2p$ 电子可形成 $\pi$ 键。$sp$ 杂化适合于描述直线分子的单键，如乙炔，剩余的两对 $2p$ 电子形成节面互相垂直的两个 $\pi$ 键。定域分子轨道方案使链状烃的成键分子轨道图象大为简化，两个碳原子的 $sp^2$ 杂化轨道，使 $C_2H_4$ 成为平面型分子，4 个 C—H 及一个 C—C 键在平面内，剩下的未配对 $p$ 电子形成一个 $\pi$ 键，因此碳碳之间为双键。容易看出只有 $\pi$ 键保留了离域分子轨道方案中的图象，它是最高占据轨道。乙炔的碳－碳间为三键，两个 $\pi$ 轨道是二重简并的。乙炔、乙烯与乙烷中的 C—C 键长顺序为

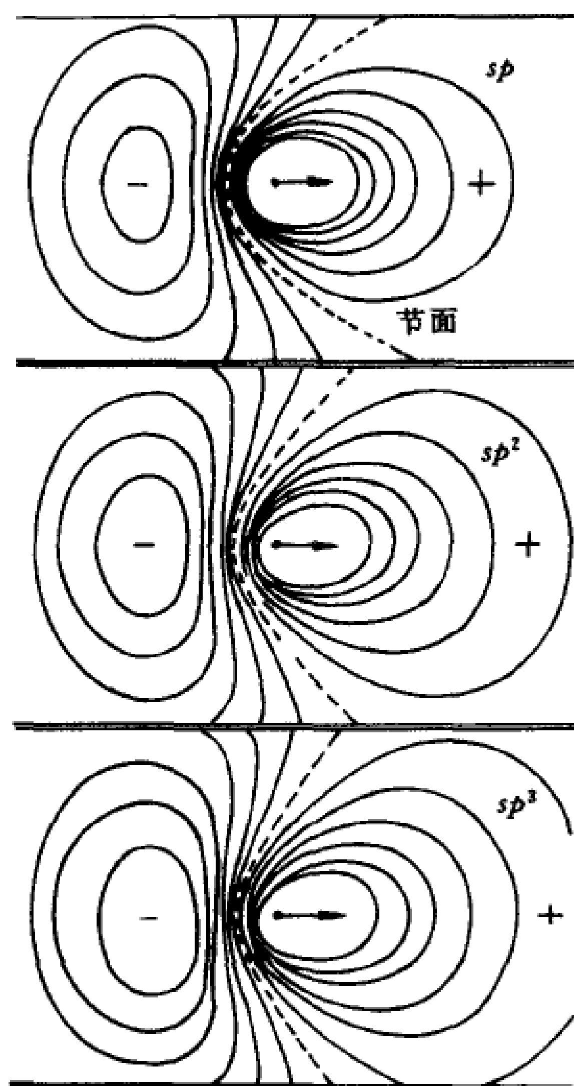



图 5.20 由氢原子轨道构造的杂化轨道 $sp^n$ 等值线图

$$C_2H_2(120\ \text{pm}) < C_2H_4(134\ \text{pm}) < C_2H_6(154\ \text{pm})$$

这就意味着乙炔的 $\pi$ 电子能量比乙烯的低。图 5.21 给出了这两个分子的定域键及其能量示意图。光电子能谱测出的第一电离能（乙炔 11.4 eV 及乙烯 10.5 eV）支持了这一结论。由此可以推论，作为 $\pi$ 电子给体，乙炔的反应活性要比乙烯低，即显得不活泼。事实上常温下，在与溴的加成反应中，乙炔几乎不起作用，而乙烯却在瞬间完成。

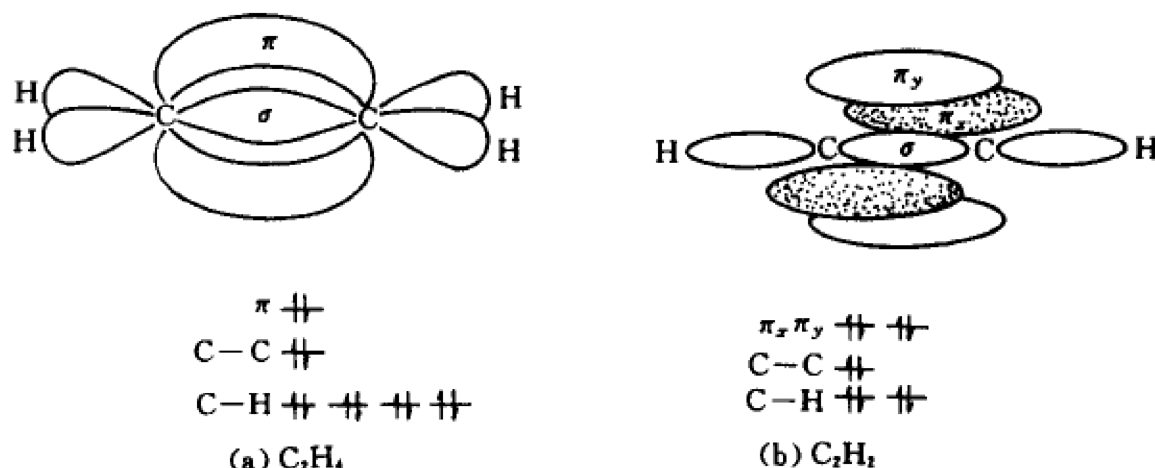



图 5.21　乙烯与乙炔的定域分子轨道及能量示意图

定域分子轨道方案不改变烯、炔类分子中 π 轨道的图象，使我们可以用一种简化模型来描述平面共轭分子中 π 电子的离域情况，π 电子在 C—C 及 C—H 定域键为骨架的电子“海”中运动，由此可解释共轭分子的芳香性和反应活性等行为。

### 5.3.7　非等性杂化

以上讨论的是等性杂化，同一组杂化轨道的 λ 是相同的，键角也相等。对于水分子，实验测得∠HOH = 104.5°，若认为两个 O—H 键与一个孤对键在分子平面内，此平面选作 $xy$，坐标见图 5.22，则可算出另一键角等于 127.75°。与此相适应，氧上的三个杂化轨道取以下形式

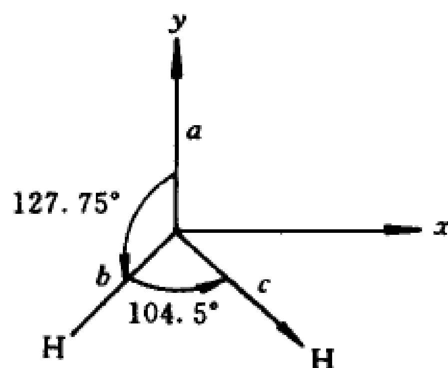



图 5.22　$H_2O$ 中的定域键

$$
\begin{aligned}
h_a &= (1+\lambda_a^2)^{-\frac{1}{2}}[s+\lambda_a p_y] \\
h_b &= (1+\lambda^2)^{-\frac{1}{2}}[s+\lambda p_b] \\
h_c &= (1+\lambda^2)^{-\frac{1}{2}}[s+\lambda p_c]
\end{aligned}
\tag{5-27}
$$

根据键角公式(5－16)，可求出 $\lambda_a = 0.817$，$\lambda = 2$，以及

$$p_b = \cos(127.75°)p_y - \sin(37.75°)p_x = -0.612p_y - 0.791p_x$$

$$p_c = \cos(127.75°)p_y + \sin(37.75°)p_x = -0.612p_y + 0.791p_x$$

代入(5－25)式，得到

$$h_a = 0.77s + 0.63p_y$$

$$h_b = 0.45s - 0.55p_y - 0.70p_x$$

$$h_c = 0.45s - 0.55p_y + 0.70p_x$$

孤对键杂化轨道的 $s$ 与 $p$ 的百分含量各占 0.6 与 0.4,在 O—H 键的 $h_b$, $h_c$ 中则分别为 0.2 与 0.8,总结果仍为 $sp^2$。但孤对键函数中 $s$ 成分相对较大,对邻近键的排斥也比 O—H 键大。剩下的 $p_z$,因未参与平面内成键,则构成另一孤对键函数。

非等性杂化的方案不具有唯一性,对水分子而言,不仅可采取非等性 $sp^2$ 杂化。也可应用非等性 $sp^3$ 杂化进行描述,且仅适用于由键角数据来估计杂化轨道的相对成分。

# §5.4 键 长

## 5.4.1 实验键长

虽然实验数据表明同类键长及键能具有可迁性,即在不同分子中保持接近相等的数值,但毕竟仍有差别。键长的这一差别明显地与成键原子的杂化或支化(度)有关;随着 $s$ 成分的减少 $\lambda$ 值增大。支化度(成键原子邻接的原子数目)越大,则键越长。表 5.7 收集了不同杂化的 C—H,C—C 单键长(实验键长平均值)数据,表现出了这一趋势。

**表 5.7 不同杂化(支化度)的 C—C 单键和 C—H 键长**

| 键 型 | 杂化类别 | 键长/pm | 典型分子 |
|---|---|---|---|
| C—C | $sp^3-sp^3$ | 154 | 乙烷 |
| | $sp^3-sp^2$ | 150 | 乙醛,甲苯,丙烯 |
| | $sp^3-sp$ | 146 | 乙腈,丙炔 |
| | $sp^2-sp^2$ | 148 | 丁二烯,联苯 |
| | $sp^2-sp$ | 143 | 丙烯腈,乙烯基乙炔 |
| | $sp-sp$ | 138 | 乙炔基腈,丁二炔 |
| C—H | $sp^3-H$ | 111 | 甲烷 |
| | $sp^2-H$ | 110 | 乙烯,苯 |
| | $sp-H$ | 108 | 乙炔,HCN |

## 5.4.2 杂化对 C—H 键长的影响

现在，我们来定量地论证杂化将增大重叠，从而增强成键，并制约键长和键能。在描绘双原子分子的成键原理时，曾提到决定成键强弱的共振积分依赖于原子轨道间的重叠，可以认为

$$\beta = \tau S \tag{5-28}$$

$\tau$ 为负常数，$S$ 为重叠积分。对于 C—H 键，有

$$S = \int (1+\lambda^2)^{-\frac{1}{2}}[s+\lambda p]s'\mathrm{d}\tau = \frac{u+\lambda v}{\sqrt{1+\lambda^2}} \tag{5-29}$$

$$u = \int ss'\mathrm{d}\tau, \quad v = \int ps'\mathrm{d}\tau$$

式中 $s$，$p$ 原子轨道属于 C，$p$ 沿键轴方向，$s'$ 为氢的 1$s$ 原子轨道。$u$，$v$ 代表未杂化时的 $s$ 及 $p$ 与 $s'$ 的重叠积分。在正常键长条件下，$u$，$v$ 的数值不超过 0.5，且比较接近，把它们看成相等，不影响结论。

重叠积分与杂化的关系可通过在确定的 C—H 距离下，由 $S$ 对 $\lambda$ 的微商来确定，并可求出极值及变化曲线

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{v-\lambda u}{(1+\lambda)^{3/2}} = 0, \quad \lambda = \frac{v}{u} = 1 \tag{5-30}$$

表明当 $\lambda = 1$ 时，$S$ 值最大；在 $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$ 区域，$S$ 单调上升；而 $\lambda$ 大于 1 时，$S$ 单调下降。图 5.23 绘出了 $S-\lambda$ 曲线形状，由此得到重叠积分下降序列

$$S(sp) > S(sp^2) > S(sp^3) \tag{5-31}$$

相应地，键长变化则满足相反的下降关系，从而恰当地概括了表 5.7 的后一部分。

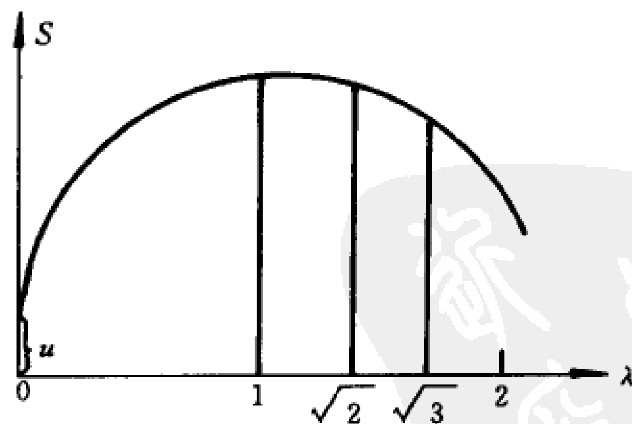



图 5.23 C—H 键核间距固定时重叠积分与杂化参数 λ 的关系

## 5.4.3 杂化对 C—C 键长的影响

对于 C—C 键，可以按照相同方式进行推理，重叠积分取下式

$$S=\int\frac{s+\lambda p}{\sqrt{1+\lambda^2}}\cdot\frac{s'+\lambda' p'}{\sqrt{1+\lambda'^2}}\mathrm{d}\tau=\frac{u+(\lambda+\lambda')v+\lambda\lambda' w}{\sqrt{(1+\lambda^2)(1+\lambda'^2)}} \tag{5-32}$$

式中以“′”号来表示另一C原子，且规定 $p'$ 的位相与 $p$ 相反。$u, v, w$ 代表各种原子轨道的重叠积分

$$u=\int ss'\mathrm{d}\tau, v=\int sp'\mathrm{d}\tau=\int s'p\mathrm{d}\tau, w=\int pp'\mathrm{d}\tau \tag{5-33}$$

它们有相近的数值。当只有一端C的 $\lambda$ 值变化时，根据类似于C—H键的讨论，$S$ 有(5-31)式的序列，即

$$S(sp^n-sp)>S(sp^n-sp^2)>S(sp^n-sp^3) \tag{5-34}$$

式中 $sp^n$ 表示另一C端固定的杂化轨道。当两个碳原子的杂化参数同时变化时，只需讨论 $\lambda=\lambda'$ 的情形，这时从(5-32)式的微商就有

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\lambda}=\frac{-2[v\lambda^2+(u-w)\lambda-v]}{(1+\lambda^2)^2} \tag{5-35}$$

极大点出现于

$$\lambda=\frac{\sqrt{(u-w)^2+4v^2}-(u-w)}{2v}\approx 1 \tag{5-36}$$

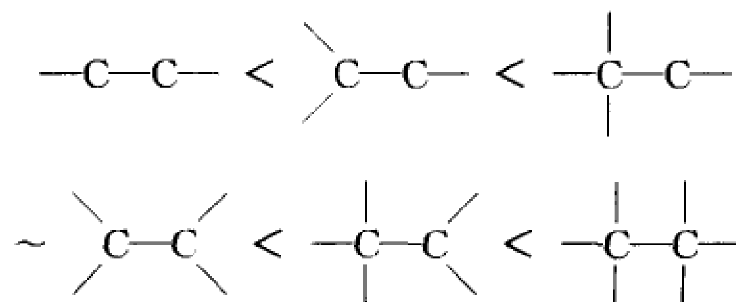
于是，得到 $S$ 的变化序列为

$$S(sp-sp)>S(sp^2-sp^2)>S(sp^3-sp^3) \tag{5-37}$$

合并(5-34)式与(5-37)式两组序列为

$$S(sp-sp)>S(sp-sp^2)>S(sp-sp^3)$$
$$\sim S(sp^2-sp^2)>S(sp^2-sp^3)>S(sp^3-sp^3) \tag{5-38}$$

由此可写出C—C键长与支化度的关系如下



与表5.7所列C—C键长数据一致。

# §5.5　价电子对互斥(VSEPR)理论

## 5.5.1　VSEPR 规则

键轨函赋予分子中电子配对定域成键的描述，它对应于一种独立的“结构”，为一个单重态波函数所表征。键轨函的形成符合“最大重叠”原理，并保持彼此间相互正交。于是，按照定域键的模式，分子中的电子被划分为一些独立的组分：内层电子、孤对电子及键电子对等，用符号 $A,B,C,\cdots$ 表示。总能量可写成下列加和形式

$$E = E_A + E_B + E_C + \cdots + G_{AB} + G_{AC} + G_{BC} \qquad (5-39)$$

式中 $E_A$ 表示 $A$ 组分的电子在整个分子核场中的能量，其值为负。$E_A$，$E_B$ …贡献了分子能量的主要部分。$G_{AB}$是 $A$，$B$ 组分和电子之间库仑排斥能，取正值，在 $E$ 中起次要作用。核间距的调整使 $E_A + E_B + E_C + \cdots$达到极小值，而 $G_{AB}$等则制约着键的取向，使排斥能最小。键长与键角的相互适应，就产生了能量最低的几何构型。(5－39)式是以键电子对的排斥作用来讨论多原子分子几何构型的基础，简写为 VSEPR 理论，可概括为以下规则

(1) 价电子对的空间取向，符合总排斥能最小；

(2) 孤对电子和键对电子之间的排斥强度符合以下顺序

孤对/孤对＞孤对/键对＞键对/键对

对仅含键对的 $AX_n$ 型分子，规则(1)对其几何构型预测在于使各键对尽量远离，适合的构型及实例见表 5.8。

**表 5.8　$AX_n$ 的几何构型**

| $n$(键电子对数) | 几何构型 | 分子 |
|---|---|---|
| 2 | 线形 | $HgCl_2$ |
| 3 | 三角形 | $BCl_3$ |
| 4 | 正四面体 | $CH_4$ |
| 5 | 三角双锥 | $PCl_5$ |
| 6 | 正八面体 | $SF_6$ |
| 7 | 五角双锥 | $IF_7$ |

规则(2)意味着孤对电子的存在会增加排斥，这是因为一个孤对轨道比一个键轨道更集中于原子核附近，从而增加了排斥能；与此同时，孤对显得

较“肥大”,因它只受到一个核的吸引,为了键轨函之间的“正交”,它要更显著地推开其他轨道。再者,孤对杂化轨道中 $s$ 成分越高,就越靠近原子核,对其他轨道的排斥作用也越大。与此有关的结构因素涉及:(i)原子的电负性大有利于孤对轨道中的 $s$ 成分增大,(ii)$s-p$ 能量间隔大也会使孤对轨道中的 $s$ 成分增大,两者均使键轨道中的 $s$ 成分减小。这表示 $AY_n$ 型分子中,键角∠YAY 随 A 上孤对电子数目的增大而减小(参见表 5.9),如∠HAH($AH_4$)>∠HAH($AH_3$)>∠HAH($AH_2$)。表 5.9 中每一列键角随中心原子电负性的减小而变小:$NH_3$>$PH_3$>$AsH_3$>$SbH_3$,原因是中心原子共价半径增大,使得键对之间的排斥减小。而对于相同的中心原子,则配体 Y 的电负性越大,键对电荷越偏离中心原子,相互排斥也减小,从而键角也变小。如 $NF_3$ 中∠FNF 为 102.1°,而 $NH_3$ 中∠HNH 为 106.7°

**表 5.9 $AH_4$,$AH_3$,$AH_2$ 的键角**

| 电负性减小↓ \ 孤对电子数增加→ | | | |
|---|---|---|---|
| | $CH_4$(109.5°) | $NH_3$(106.7°) | $H_2O$(104.5°) |
| | $SiH_4$(109.5°) | $PH_3$(93.3°) | $H_2S$(92.2°) |
| | $GeH_4$(109.5°) | $AsH_3$(91.8°) | $H_2Se$(91.0°) |
| | $SnH_4$(109.5°) | $SbH_3$(91.3°) | $H_2Te$(89.5°) |

## 5.5.2 孤对轨函与几何构型

一般而言,由于孤对与键对的不同取向可形成一组异构体。此时规则(2)可帮助辨认能量最低的稳定构型。如 $ICl_4^-$ 有两个孤对和四个键对,可采取两种不同的八面体构型。在平面正方形的核构型(a)中,两对孤对电子相距最远,应为稳定构型。

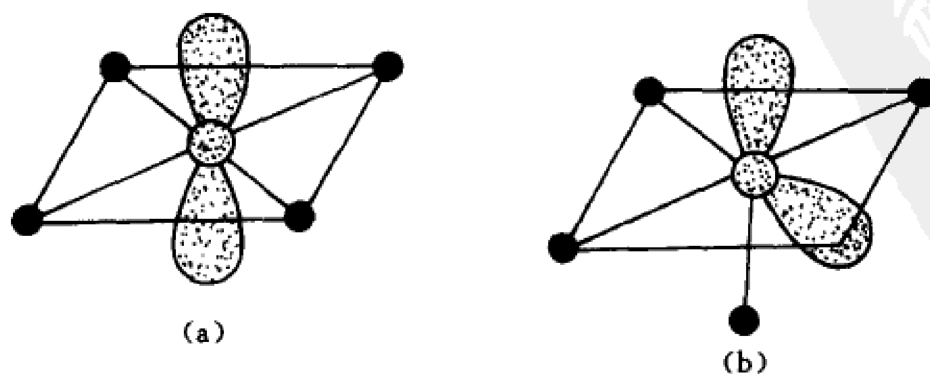



图 5.24 $ICl_4^-$ 的两种构型,孤对用椭圆形阴影表示,圆圈表示 Cl 及 I(中心)

在 $TeCl_4$，$ClF_3$ 及 $ICl_2^-$ 中，分别有一、二、三个孤对轨道，各轨道均填充一对电子，键(孤)对都呈三角双锥构型。在最稳定的构型中，孤对均处于三角平面内，见图 5.25。

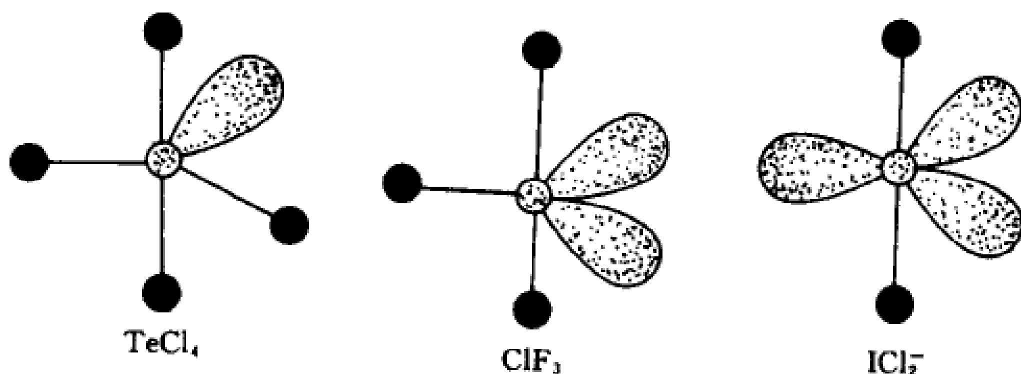



图 5.25 $TeCl_4$，$ClF_3$，$ICl_2^-$ 的稳定构型

由于键函数间的排斥作用随其夹角的增大而迅速减小，夹角超过 120°时，作用可以认为趋于零。所以孤对位于三角平面中，彼此相互排斥很小，只需考虑孤对与垂直方向的键对之间的排斥作用。在这些稳定构型中，孤对/键对互成 90°的数目最少。

## 习 题

**1.** 试给出等键长弯曲构型分子 $H_3$ 的分子轨道和能级图；随着键角的增大(线形化)，能级图会产生什么变化？根据能级图，你认为稳定的实体是 $H_3$，还是 $H_3^+$ 或 $H_3^-$？

**2.** 若 $H_4$ 具有 $BH_3$ 的几何构型，请给出分子轨道和能级图、基组态及多重度(自旋单态、三态等)，由此判断它的稳定性如何？

**3.** 若 $H_4$ 具有正四面体构型，请给出分子轨道和能级图、基组态及多重度；你认为稳定的实体是 $H_4$，$H_4^+$，$H_4^{2+}$，$H_4^-$，$H_4^{2-}$ 中的哪一个？

**4.** 对于 $CH_4$，若选择一个三重轴(C—H)为 $z$ 轴，$xz$ 平面上有两个 H，原点在 C 上，试造出分子轨道和能级图。

**5.** 根据题 2 与题 3 的结果，画出 Walsh 相关图，讨论 $H_4$ 的几何构型($C_{3v}$与 $T_d$)与电子数的关系。

**6.** 请补充画出 $AH_2$ 能级－键角相关图 5.13 中未画出的两条相关线：$3\sigma_g$—$4a_1$ 与 $1\sigma_u$—$2b_2$，预测 $H_2O$ 的激发组态 $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1$ 与 $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(2b_2)^1$ 的几何构型：线性还是弯曲？(提示：根据反键轨道 $4a_1$ 与 $2b_2$ 的位相，可以推知 $E_{3\sigma_g}$(线形)$>E_{4a_1}$(弯曲)，$E_{1\sigma_u}<E_{2b_2}$)

**7.** 对于 $CH_4$，当一个 C—H 键不断缩短，直至 H 与 C 成为联合原子 N，就得到了 $NH_3$，请给出 $CH_4$ 与 $NH_3$ 的能级相关图。

**8.** 请预测下列分子的几何构型：$N_2H_2^+$，$Mg_2H_2$，$AlH_2^-$，$PH_2^+$，$H_2S$，$AlH_3$，$NH_3^+$，$CH_3^-$。

**9.** 请预测下列分子的几何构型：$NO_2^+$，$NO_2^-$，$SO_2$，$N_3^-$，$BO_2^-$，$NF_2$，NOCl，ClCN，$CS_2$，$N_2O$。

**10.** 对于线形分子 $AH_2$，请以矩阵形式表示 $sp$ 杂化轨道以及两个氢原子轨道 $1s$ 的群轨道，证明这两个矩阵互逆，即它们的乘积等于单位矩阵。

**11.** 对于 $sp^2$ 杂化轨道(5－20)式，请验证 $h_a$，$h_b$ 及 $h_c$ 是正交和归一化的。

**12.** 根据图 5.19 的坐标系，推导出 $sp^3$ 杂化轨道(5－24)式。

**13.** 若按照题 4 中的坐标系，请给出 $CH_4$ 的 $sp^3$ 杂化轨道，并表示成矩阵形式；检验你的结果是否正确的办法之一是看该矩阵与题 4 中的 H1$s$ 群轨道矩阵是不是互逆，请试之。

**14.** 若按 $sp^3$ 非等性杂化方案描述 $H_2O$ 的定域键，则两个孤对杂化轨道 $h_a$ 与 $h_b$ 中的 $\lambda_a=\lambda_b$，两个沿 O—H 键的杂化轨道 $h_c$ 与 $h_d$，也有 $\lambda_c=\lambda_d$；已知∠HOH＝104.5°，而孤对轨函之间的夹角可设为 109.5°，试求出杂化轨道的原子轨道 $s$，$p_x$，$p_y$，$p_z$ 的线性组合表示式。

**15.** 试根据 $NH_3$ 中∠HNH＝106.7°，按 $sp^3$ 非等性杂化方案写出 N 上的四个杂化轨道以及 N—H 的定域键轨函。

**16.** 请按定域键轨函的观点，描述下列分子的成键图象：$CH_2CHCH_3$(丙烯)，$CH_2CHCHCH_2$(丁二烯)，$C_6H_6$(苯)，HCHO(甲醛)，HCOOH(甲酸)。

**17.** 请预言下列四个化合物中的 C—H 键哪些相等，哪些不等，请按键长递减次序排列：$CH_3CHCH_2$(丙烯)，$CH_2C(CH_3)CHCH_2$(异戊二烯)，$CH_3C_6H_4CCH$(甲苯乙炔)，$CH_3CH_2CHO$(丙醛)。

**18.** 识别题 17 中的四个分子的 C—C 单键长，请逐个指出哪些分子相等，哪些不等，排出次序。

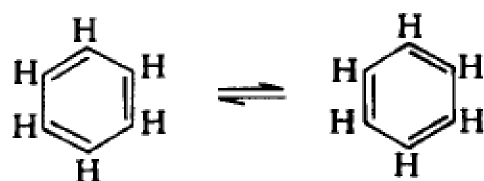
**19.** 已知惰性气体分子 $XeF_2$ 具有线形几何构型，请应用 VSPER 理论解释之。请预测 $XeF_4$ 的几何构型。

**20.** 应用 VSPER 理论预测 $CH_3^+$，$CH_3^-$ $IF_5$，$ICl_4^-$ 的稳定几何构型，说明所属点群及定域键轨函的杂化方案。

# 第六章 共轭分子

有机化学的悠久历史是与碳原子具有形成多种“价”的能力相联系的。饱和的烷烃化合物中，每一个碳原子具有四价的单键结构，反应活性低，不易转化为新的化合物。不饱和烃类化合物中，则有一些碳原子只形成三个单键，剩下的价电子参与形成 $\pi$ 键；$\pi$ 电子能量高，故其提供的 HOMO（最高占据分子轨道）能量较高，使化合物有较大活性，易于转化为新化合物。于是，这类化合物的稳定性、反应活性与结构的关系就成为有机化学的传统热门论题。

共轭分子的经典结构式具有单双键交替的特征，每个碳原子在分子平面内贡献出三个单键，它们不存在与分子平面相重合的节面，故习惯上被称为 $\sigma$ 键，剩下的 $p$ 电子将形成有节面的 $\pi$ 键。当原子数增多时，$\pi$ 键不仅仅定域于相邻两个碳原子，而成为遍及多个碳原子的离域分子轨道。最具有代表性的是苯分子，它的六个 C—C 键长相等，为 139.7pm，介于正常 C—C(153.7pm)与 C═C (133.5pm)之间，表明 $\pi$ 键不是简单地定域在两个碳原子之间，不能用单一的 Kekulé 结构式所代表的环己三烯来描述苯分子，而应是两个等价 Kekulé 结构式“共振”的结果。



与此同时，键能的加和性也不适用于苯分子。苯分子的能量比具有环己三烯结构的假想分子的能量（由可迁的 C—C 及 C═C ，C—H 键能加和得到）低 150kJ/mol，习惯上称为共振能，它表征了苯分子的特殊的稳定性。其他芳香烃如萘、蒽等也表现出类似的行为。

芳烃中 $\pi$ 电子的成键稳定性还表现为对加成反应的惰性。链烯如乙烯、丁二烯等与溴或溴化氢的反应瞬间即告完成，而苯、萘等这类加成反应则只有在剧烈的条件下才能发生。

另外，核磁共振谱也证实了芳香化合物中的质子在外磁场下经受的局

域磁场显著地比链烯小，可归因于离域 $\pi$ 电子被磁场诱导的"环电流"的存在。

共轭分子中的 $\pi$ 分子轨道成键图象与"芳香性"是本章的主要讨论内容。

# §6.1 Hückel 分子轨道方法

## 6.1.1 Hückel 理论

假定原子中各原子核、内层电子及定域 $\sigma$ 键组成了 $\pi$ 电子运动的"实"或"骨架场"，每一个 $\pi$ 电子在骨架及其余 $\pi$ 电子的有效势场中运动。由此，我们原则上可写出一个 $\pi$ 电子的 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 及轨道方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{6-1}$$

式中，$\psi$ 代表 $\pi$ 分子轨道，$E$ 为能量本征值。采用变分法，将 $\psi$ 表为所有碳原子的 $p_z$ 原子轨道的线性组合

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \cdots + c_N\varphi_N \tag{6-2}$$

代入(6-1)式，逐次乘以 $\varphi_i{}^*$ $(i = 1,2,\cdots,N)$ 并积分，可得形如(3-45)式线性齐次方程组

$$\begin{cases}(H_{11} - E)c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + \cdots + (H_{1N} - ES_{1N})c_N = 0 \\ \qquad\qquad \cdots\cdots \\ (H_{N1} - ES_{N1})c_1 + (H_{N2} - ES_{N2})c_2 + \cdots + (H_{NN} - E)c_N = 0\end{cases} \tag{6-3}$$

式中已假设原子轨道 $\varphi_1,\varphi_2,\cdots,\varphi_N$ 是归一化的，$H_{rs}$、$S_{rs}$ 代表能量积分及重叠积分

$$H_{rs} = \int \varphi_r^* \hat{H} \varphi_s \mathrm{d}\tau, \quad S_{rs} = \int \varphi_r^* \varphi_s \mathrm{d}\tau \tag{6-4}$$

Hückel 理论的"唯象"色彩就在于无需知道算符的确切形式，而仅需根据分子的共轭骨架中原子的"连接性"来确定 $H_{rs}$ 的数值，即令

(i) $H_{rr} = \alpha \quad (r = 1,2,\cdots,N)$，$\alpha$ 称之为库仑积分；

(ii) $H_{rs} = \beta$，对应于 $r$ 原子与 $s$ 原子邻接；否则 $H_{rs} = 0$。$\beta$ 称为共振积分；

(iii) $S_{rs}=0(r\neq s)$,即为忽略重叠近似。

若进一步采取以下变换

$$\frac{\alpha-E}{\beta}=-x,\quad 即\ E=\alpha+\beta x \tag{6-5}$$

以 $x$ 代替 $E$,相当于能量以 $\alpha$ 为零点,以 $\beta$ 作为度量单位;则(6-3)式可表示为更简单的矩阵形式

$$AC=xC \tag{6-6}$$

其中 $C$ 代表以系数 $c_1,c_2,\cdots,c_N$ 为分量的列向量,$A$ 代表 $N\times N$ 方阵,$A=(a_{rs})$,矩阵元只取 1 或 0,即

$$a_{rs}=\begin{cases}1 & r\ 与\ s\ 邻接\\ 0 & 其他(包括对角元)\end{cases} \tag{6-7}$$

$A$ 称为邻接矩阵。对比(6-1)与(6-6)式,$A$ 就相当于"模型"Hamilton。其本征方程

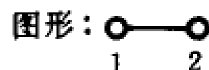
$$|xI-A|=0 \tag{6-8}$$

与久期方程(3-46)式等价,其中 $I$ 代表 $N$ 阶的单位矩阵。因 $A$ 与共轭骨架中原子的连接"图形"相关联,求解方程(6-8)式又称为图谱(能谱)问题。

对于任一共轭分子,只需根据其骨架"图形"以及其中原子的编号,便可由邻接矩阵的定义(6-7)式,写出本征方程(6-8)式。本征方程的展开形式为 $x$ 的 $N$ 次幂多项式,称为本征多项式。原则上求解方程(6-8)式,可获得所有能级:$x_i(i=1,2,\cdots,N)$。下面给出了简单直链烯:乙烯、烯丙基和丁二烯的分子骨架的图形、本征方程、本征多项式及能谱结果。

分子: 乙烯　　　烯丙基　　　丁二烯

图形:










本征方程分别为

$$\begin{vmatrix}x & -1\\ -1 & x\end{vmatrix}=0,\quad \begin{vmatrix}x & -1 & 0\\ -1 & x & -1\\ 0 & -1 & x\end{vmatrix}=0,\quad \begin{vmatrix}x & -1 & 0 & 0\\ -1 & x & -1 & 0\\ 0 & -1 & x & -1\\ 0 & 0 & -1 & x\end{vmatrix}=0$$

本征多项式分别为

$$g_2(x)=x^2-1, g_3(x)=x^3-2x, g_4(x)=x^4-3x^2+1$$

能谱分别为

$$\{1,-1\},\quad \{\sqrt{2},0,-\sqrt{2}\},\{1.618,0.618,-0.618,-1.618\}$$

### 6.1.2 直链共轭烯

我们可以继续处理戊二烯基、己三烯,直至链长(以碳原子为单位)为 $N$ 的直链共轭多烯。链长增大仅使本征方程式阶数变大,而行列式的三对角形式并不改变。这种三对角行列式中零元素很多,容易作降阶处理。例如,烯丙基的本征行列式对第一行展开,得到

$$\begin{vmatrix} x & -1 & 0 \\ -1 & x & -1 \\ 0 & -1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & -1 \\ -1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -1 & -1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = x(x^2-1)-x$$

这意味着有 $g_3(x)=xg_2(x)-g_1(x)$,其中 $g_1(x)=x$ 代表甲基的本征多项式。同理,将丁二烯的本征行列式按第一行展开,可得 $g_4(x)=xg_3(x)-g_2(x)$。因此,对链长为 $N$ 的直链共轭多烯,有下列本征行列式

$$g_N(x)=\begin{vmatrix} x & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & x & -1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ & & & \cdots & & & \\ & & & \cdots & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & x & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & x \end{vmatrix} \tag{6-9}$$

因而必有下列递推关系式

$$g_N(x)=xg_{N-1}(x)-g_{N-2}(x) \tag{6-10}$$

于是,可由同系物中低级成员的本征多项式推算出高级成员的本征多项式,从而求出能谱。如 $N=5,6$ 时,乃是戊二烯基和己三烯的结果

$g_5(x)=x^5-4x^3+3x,\qquad x:\{\pm1.732,\pm1,0\}$

$g_6(x)=x^6-5x^4+6x^2-1,\quad x:\{\pm1.802,\pm1.247,\pm0.445\}$

经过逐次递推和归纳,得到 $g_N(x)$的一般表示式为

$$g_N(x)=\sum_{r=0}^{[N/2]}(-1)^r\frac{(N-r)!}{r!\,(N-2r)!}x^{N-2r} \tag{6-11}$$

当 $N$ 为偶数时,求和上限$[N/2]=N/2$;当 $N$ 为奇数时,$[N/2]=\frac{N-1}{2}$。若作 $x=2\cos\theta$ 的变换,(6-11)式的求和式遂与任意倍角的三角函数相关,即

$$g_N(2\cos\theta)=\sin(N+1)\theta/\sin\theta \tag{6-12}$$

由本征方程 $g_N(2\cos\theta)=0$ 或 $\sin(N+1)\theta=0$,可推出$(n+1)\theta$ 必须取 $\pi$ 的整数倍,即$(N+1)\theta=p\pi$,因而

$$x_p=2\cos\frac{p\pi}{N+1}\quad(p=1,2,\cdots,N) \tag{6-13}$$

当 $N$ 为奇数时,若 $p=\frac{N+1}{2}$,$x=0$,表明奇共轭链烯有一非键分子轨道;其他的能级相对于 $x=0$ 成对出现,一半成键($x>0$),另一半反键($x<0$),满足

$$x_q=-x_{N+1-q}\quad\left(q=1,2,\cdots,\frac{N-1}{2}\right) \tag{6-14}$$

当 $N$ 为偶数时,则为成对分布的成键与反键能级,(6-14)式的 $q\leqslant N/2$。能级分布在 $x_1$ 与 $x_N$ 之间,宽度为

$$\Delta_N=x_1-x_N=4\cos\frac{\pi}{N+1},\quad\lim_{N\to\infty}\Delta_N=4 \tag{6-15}$$

表明直链共轭烯烃的 $\pi$ 能级分布在$[2,-2]$之间。随着 $N$ 的增大,能级逐渐密集,直至变成连续的“带”。图 6.1 给出直链共轭烯诸成员的能级序列,并标明了数值。由此得知偶数碳原子的直链共轭烯,$\pi$ 电子呈闭壳层;而奇数体系为自由基,有一个电子占据非键分子轨道。

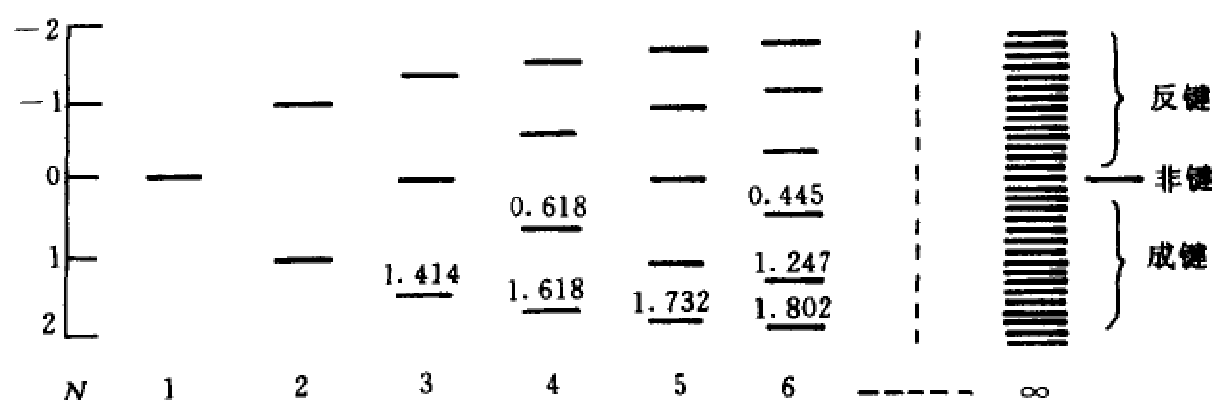



图 6.1 直链共轭烯的能级分布

分子轨道系数的求得,需从齐次方程组中去掉一个方程,再解出系数的相对值,最后再归一化确定系数的值。如烯丙基,去掉第一个方程后,剩下的是

$$\begin{bmatrix} x & -1 \\ -1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 \\ 0 \end{bmatrix}, c_2 = \frac{x}{x^2-1} c_1, c_3 = \frac{1}{x^2-1} c_1$$

未归一化的分子轨道系数可如下任意选定为

$$c_1 = x^2 - 1 = g_2(x), \quad c_2 = x = g_1(x), \quad c_3 = 1 \qquad (6-16)$$

将 $x = \sqrt{2}, 0, -\sqrt{2}$ 代人,再归一化,得成键、非键及反键分子轨道为

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3), \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3), \psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3) \qquad (6-17)$$

节面数分别是 0,1,2。以相同方式处理,可得丁二烯的未归一化分子轨道系数公式

$$c_1 = g_3(x), \quad c_2 = g_2(x), \quad c_3 = g_1(x), \quad c_4 = 1 \qquad (6-18)$$

将能谱{1.618,0.618,-0.618,-1.618}分别代人,得到对应的四个归一化分子轨道

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.372\varphi_1 + 0.602\varphi_2 + 0.602\varphi_3 + 0.372\varphi_4 \\ \psi_2 &= 0.602\varphi_1 + 0.372\varphi_2 - 0.372\varphi_3 - 0.602\varphi_4 \\ \psi_3 &= 0.602\varphi_1 - 0.372\varphi_2 - 0.372\varphi_3 + 0.602\varphi_4 \\ \psi_4 &= 0.372\varphi_1 - 0.602\varphi_2 + 0.602\varphi_3 - 0.372\varphi_4 \end{aligned} \qquad (6-19)$$

节面数分别是 0,1,2,3。乙烯、烯丙基及丁二烯三个分子的分子轨道图形示意于图 6.2 中。

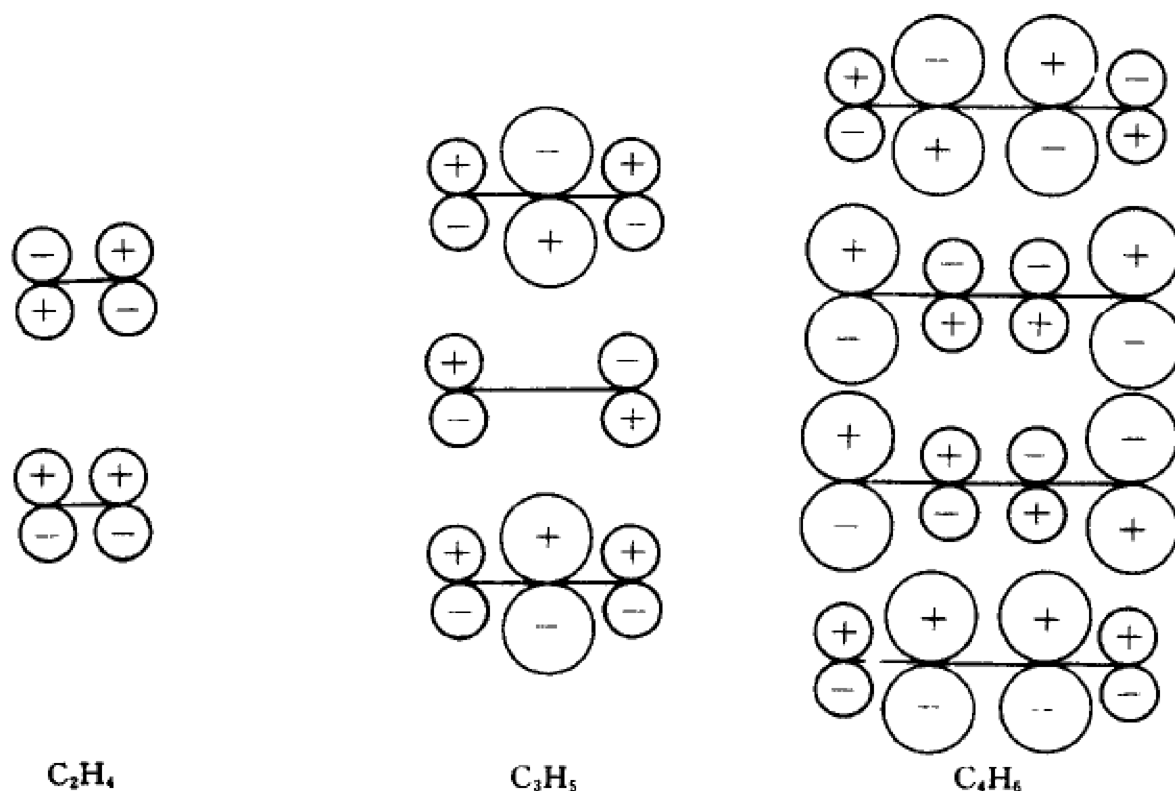



图 6.2 乙烯、烯丙基和丁二烯的分子轨道

推广到任意链长时,(6-2)式分子轨道的未归一化系数可根据下式取值

$$c_1 = g_{N-1}(x), \quad c_2 = g_{N-2}(x), \cdots, c_k = g_{N-k}(x), \cdots, \quad c_N = 1 \tag{6-20}$$

其中 $x$ 需代入本征值 $x_p = 2\cos\frac{p\pi}{N+1}$。已知(6-12)式中的公共因子 $(\sin\theta)^{-1}$可以在所有的系数中省略去,故属于 $x_p$ 的分子轨道系数有

$$c_k^{(p)} = c\sin(N+1-k)\frac{p\pi}{N+1} = c\sin\frac{kp\pi}{N+1} \tag{6-21}$$

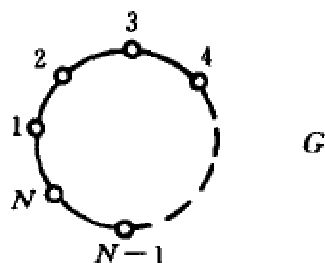
于是,属于 $x_p$ 的分子轨道具有以下解析形式

$$\psi_p = c\sum_{k=1}^{N}\sin\frac{kp\pi}{N+1}\cdot\varphi_k \tag{6-22}$$

$c$ 由归一化条件确定。

### 6.1.3 共轭环

链长为 $N$ 的共轭环以图形 $G$ 表示，由此可写出本征行列式 $P_G(x)$




$$P_G(x)=\begin{vmatrix} x & -1 & 0 & & \cdots & 0 & -1 \\ -1 & x & -1 & & \cdots & 0 & 0 \\ & & & \cdots & & & \\ & & & \cdots & & & \\ 0 & 0 & & \cdots & -1 & x & -1 \\ -1 & 0 & & \cdots & 0 & -1 & x \end{vmatrix} \qquad (6-23)$$

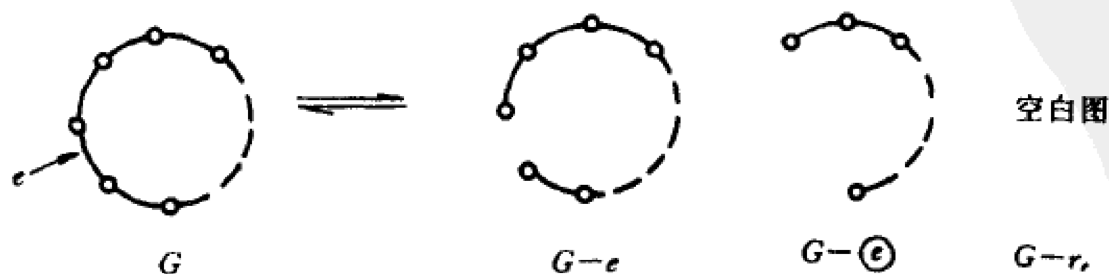
与直链共轭烯的本征行列式(6-9)式比较，差别仅在于右上角和左下角有两个 −1 矩阵元，故可适当地利用行列式性质，将它转变为三对角形式，结果如下

$$P_G(x)=g_N(x)-g_{N-2}(x)-2 \qquad (6-24)$$

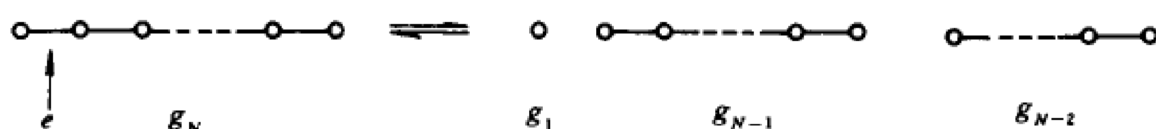
其中每一项均对应于一个直链共轭烯图形。可概括为一种推理法则：图 $G$ 的本征多项式等于割断一根键所衍生的图形($G-e$)的本征多项式，减去抹掉该键(连同端原子)所剩图形($G-ⓔ$)的本征多项式，再减去抹掉含该键的各个环所产生诸图形($G-r_e$)的本征多项式的 2 倍，即

$$P_G(x)=P_{G-e}(x)-P_{G-ⓔ}-2\sum_{r_e}P_{G-r_e} \qquad (6-25)$$

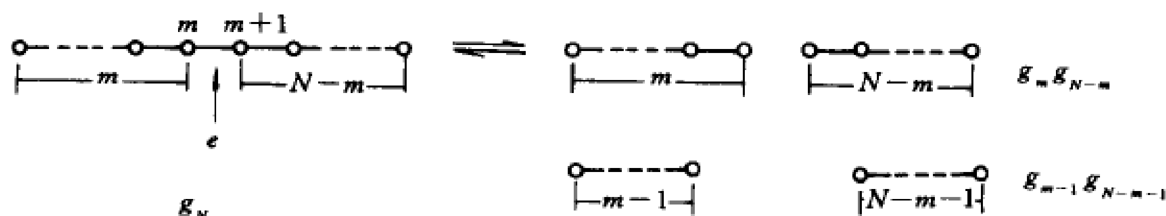
于是，(6-24)式各项来源于图形推理法则，其中 $G-e$，$G-ⓔ$分别是链长为 $N$ 及 $N-2$ 的直链共轭烯；而 $G-r_e$ 是空白图形，因为含该键的环只有一个，抹掉后即剩空白，它相当于链长为 0，故可定义 $g_0(x)=1$。



同理,将这一法则应用于直链烯,通过下列图形推理




已知 $g_1(x)=x$,即得递推关系(6-10)式。若选择割断原子 $m$ 与 $m+1$ 之间的键,按照图形推理可以得到两个二组分图




从而得到更一般的关系式如下

$$g_N(x)=g_m(x)g_{N-m}(x)-g_{m-1}(x)g_{N-m-1}(x) \qquad (6-26)$$

这一关系式可用来化简本征多项式。

现在,让我们回过来考察共轭环的本征多项式,经过变量变换 $x=2\cos\theta$,将(6-12)式代入(6-24)式,利用三角函数的和差公式

$$\sin(N+1)\theta-\sin(N-1)\theta=2\sin\theta\cos N\theta$$

即得

$$P_G(2\cos\theta)=2(\cos N\theta-1) \qquad (6-27)$$

由 $P_G(x)=0$,得到 $N$ 个本征值(能级)

$$x_p=2\cos\frac{2p\pi}{N} \quad (p=0,1,2,\cdots,N-1) \qquad (6-28)$$

由上式可计算出任何共轭环的 $\pi$ 能级序列,图 6.3 给出 $N=3\sim8$ 的能级图,并标明了它们的数值。

当 $N=6,10,14,\cdots$时,为 $4l+2$ 环($l=1,2\cdots$),这时成键与反键分子轨道各占一半,$N$ 个 $\pi$ 电子恰好填满成键能级,呈稳定的闭壳层结构,比同样碳原子数的直链共轭烯更为稳定,表现出“芳香性”。其典型代表如苯,由图 6.3知其总能量等于 8(即 $6\alpha+8\beta$),而由图 6.1 知己三烯的 $\pi$ 电子总能量为 $6\alpha+7\beta$,前者比后者低;与此同时,苯分子的最高占据分子轨道的能量也比己三烯低,故苯的稳定性高于己三烯,而反应活性则低于己三烯。若

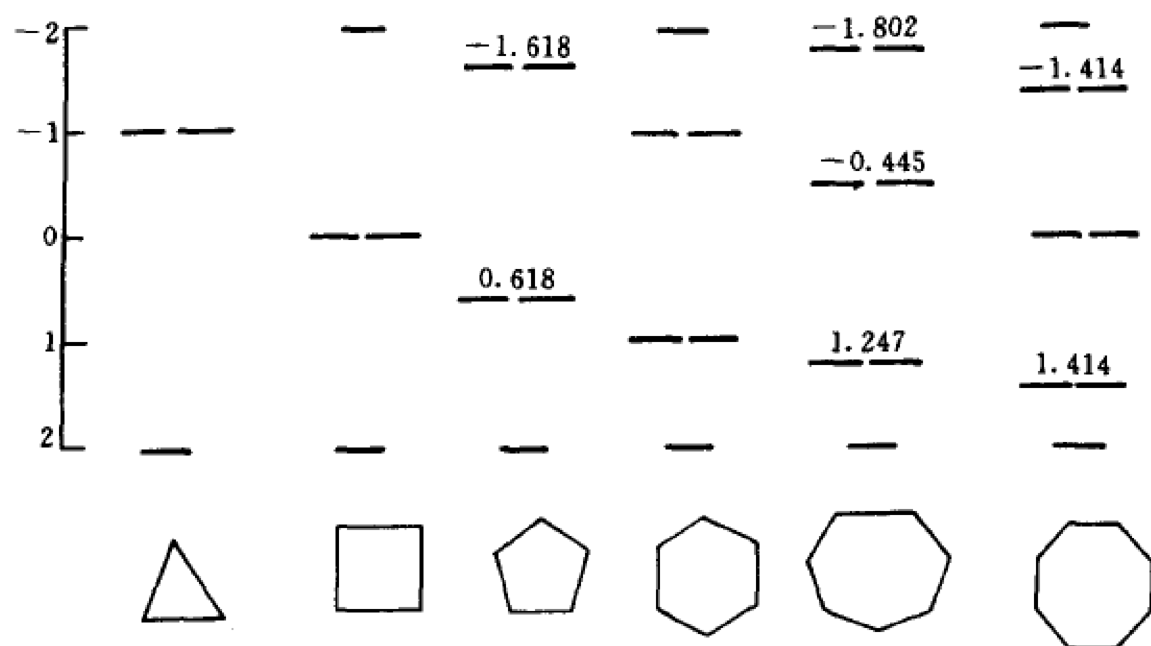



图 6.3 共轭环 π 能级分布

$N=4l$,除有相等数目的成键与反键分子轨道外,还有一对简并的非键分子轨道($x=0$),$N-2$ 个电子填满 $\frac{N}{2}-1$ 个成键分子轨道,剩下两个电子填入 $x=0$ 简并能级,由 Hund 规则知基态是三重态(双自由基)。小分子三重态很活泼,使 $4l$ 共轭环不能以规整的平面构型存在;它趋向于变形以降低几何对称性,由此导致简并度消失而产生闭壳层的单态稳定结构。实验事实支持了这一分析。环丁二烯的稳定构型为平面矩形,环辛四烯的几何构型则呈非平面船式。

当 $N=3,7\cdots$ 时,为 $4l+3$ 环($l=0,1,\cdots$),成键分子轨道比反键分子轨道少一个,如欲产生闭壳层单态,π 电子数应为 $N-1=4l+2$,这表明了正离子 $C_3H_3^+$,$C_7H_7^+$ 等是这类共轭环的存在形式。同理,当 $N=5,9,\cdots$ 时,为 $4l+1$ 环($l=1,2,\cdots$),成键分子轨道比反键分子轨道多一个,闭壳层单态的形成需要 $N+1=4l+2$ 个 π 电子,故这类共轭环以负离子 $C_5H_5^-$,$C_9H_9^-$ 的形式存在。综上所述,我们得到了一条关于共轭环的稳定性与 π 电子计数的规则:稳定共轭环基态闭壳层应含有 $4l+2$ 个 π 电子。这个规则称为 $4l+2$ 规则。

# §6.2　能级和波函数的性质

## 6.2.1　能级的限与和

我们已知邻接矩阵 $A$ 构成 Hückel 理论的模型 Hamilton 量，$A$ 由共轭骨架中表征近邻作用的原子连接性来确定，即画出骨架图形，根据(6－7)式给出其矩阵元为 0 或 1。$A$ 有这种“拓扑”特征：导致其本征值与本征向量——能级与分子轨道具备某些一般的性质，本节以定理的形式描述这些重要的结论。

**定理1**　碳链共轭分子的 $\pi$ 能级满足 $|x|\leqslant 3$。

共轭骨架中每个碳原子最多连接其他三个碳原子，故齐次方程组(6－6)的每一成员最多包含四项，即

$$xc_i = c_k + c_l + c_m \tag{6-29}$$

设在分子轨道系数 $c_1, c_2, \cdots, c_i, \cdots, c_N$ 中，$c_i$ 的绝对值最大，则有

$$|xc_i| \leqslant |c_k| + |c_l| + |c_m|, |x| \leqslant \left|\frac{c_k}{c_i}\right| + \left|\frac{c_l}{c_i}\right| + \left|\frac{c_m}{c_i}\right| \leqslant 3$$

故定理成立。容易推知，当共轭骨架只含二度邻接的碳原子，如直链共轭烯和共轭环，则因上述典型方程(6－29)式右端只有两项，故 $|x|\leqslant 2$。概括地说，最大邻接度构成了碳链共轭分子 $\pi$ 能级的绝对值上限。

**定理2**　碳链共轭分子的 $\pi$ 成键分子轨道能量之和等于反键分子轨道能量和的负值。

因邻接矩阵 $A$ 的每一对角元为 0，对角元之和(迹)也等于 0，由此可知 $\pi$ 能级之和也等于 0。以 $x_b$，$x_n$ 及 $x_a$ 代表成键、非键与反键分子轨道能量，则有

$$\sum_b x_b + \sum_n x_n + \sum_a x_a = 0 \tag{6-30}$$

因 $x_n = 0$，故定理 2 成立。

## 6.2.2　交替烃

在共轭分子中有一大类称作交替烃的，具备一系列特征性质，如成键与反键能级成对出现，电荷分布均等；反之，非交替烃则不然。所谓交替烃是

指其骨架碳原子可完成交替染色。习惯上,以星号和非星号标明二色;对于奇数原子的交替烃,还规定星号原子比非星号原子多一个。容易得知,除含有奇元环的共轭烃外,都是交替烃。例如在图6.4中,前三个分子是交替烃,最后一个分子是非交替烃。

**定理3** 交替烃的 $\pi$ 能级以 $\pm x$ 形式成对出现。

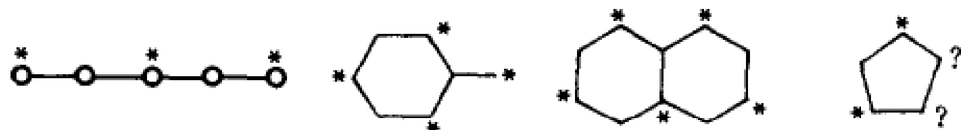



图6.4 交替烃与非交替烃

直链共轭烯是交替烃,当碳原子数 $N$ 为偶数时,本征多项式 $g_N(x)$ 是 $x$ 的偶次幂多项式,故若 $x$ 是本征方程的根,$-x$ 也应是根。当 $N$ 为奇数时,$g_N(x)$ 是 $x$ 的奇次幂多项式,可约化为 $x$ 与偶次幂多项式的乘积,故除去 $x=0$ 的非键能级,其他能级也以 $\pm x$ 成对出现。共轭环的本征多项式是(6-24)式,当环长为偶数时,其中每一因子均为 $x$ 的偶次幂,$P_G(x)$ 就是 $x$ 的偶次幂多项式,故能级以 $\pm x$ 成对出现。但对奇元环而言,(6-24)式的 $g_N(x)-g_{N-2}(x)$ 是 $x$ 的奇次幂多项式而常数项代表 $x$ 的偶次幂项 $x^0$,因而能级成对出现不再成立。复杂情形可以通过图形推理法则,由(6-25)式写出本征多项式;对于交替烃,(6-25)式的每一因子均可继续约化为偶次(或奇次)幂多项式,故能级总是以 $\pm x$ 成对出现,而对奇交替烃,至少有一个 $x=0$ 的非键分子轨道。

成对定理对零能级($x=0$)也同样成立。若偶交替烃含有非键分子轨道,必然成对地出现,剩下 $N-2$ 个分子轨道,成键与反键分子轨道分别有 $N/2-1$ 个。$N$ 个 $\pi$ 电子中的 $N-2$ 个填满成键分子轨道后,余下两个填入非键轨道,生成不稳定的双自由基。因此,不稳定的偶交替烃的一种判据是邻接矩阵行列式等于零

$$P_G(0)=0 \tag{6-31}$$

根据 $g_N(x)$ 的表示式(6-11)式,有 $g_N(0)=(-1)^{N/2}$,代入(6-24)式,得到偶共轭环的本征多项式有

$$g_N(0)-g_{N-2}(0)-2=2\left[(-1)^{\frac{N}{2}}-1\right]$$

它只有当 $N=4l$ 时才等于0,即 $4l$ 共轭环是不稳定的。

**定理4** 成对能级对应的分子轨道中星号原子轨道系数($c_i$)相同,非星

号原子轨道系数($c_i$)则相差一负号,即

$$\begin{aligned}\psi(x)&=\sum_i^* c_i\varphi_i+\sum_j c_j\varphi_j\\ \psi(-x)&=\sum_i^* c_i\varphi_i-\sum_j c_j\varphi_j\end{aligned}\qquad(6-32)$$

交替烃的星号原子仅与非星号原子连接,因此齐次方程组(6-6)式的典型方程是

$$xc_i=c_r+c_s+c_t$$

其中 $i$ 是星号原子,$j=r,s,t$ 是非星号原子,或

$$xc_j=c_l+c_m+c_n\qquad(6-33)$$

$j$ 是非星号原子,$i=l,m,n$ 是星号原子。将以上两式改写为能级 $-x$ 满足的方程式

$$(-x)c_i=-c_r-c_s-c_t\qquad(-x)(-c_j)=c_l+c_m+c_n$$

我们看出成对能级 $x$ 与 $-x$ 的分子轨道中,原子轨道系数 $c_i,c_l,c_m,c_n$ 不变,但 $c_j,c_r,c_s,c_t$ 相差一负号,定理 4 成立。

对于奇交替烃的非键分子轨道,非星号原子的原子轨道系数有

$$c_j(0)=-c_j(0),\quad c_j(0)=0\qquad(6-34)$$

恒为 0,此分子轨道仅包含星号原子的原子轨道贡献

$$\psi(0)=\sum_i^* c_i\varphi_i\qquad(6-35)$$

回顾烯丙基和丁二烯的分子轨道(6-17)式与(6-19)式,成键与反键分子轨道符合(6-32)式,烯丙基的非键分子轨道($\psi_2$)符合(6-35)式。

## §6.3 电荷密度和键级

### 6.3.1 原子电荷

归一化的分子轨道若以序号 $\mu$ 标志,则其所含的原子轨道系数也应增添指标 $\mu$,即

$$\psi_\mu = \sum_r c_{\mu r}\varphi_r \tag{6-36}$$

当 $\psi_\mu$ 是实函数，$\psi_\mu^2$ 代表一个电子出现在确定点的概率密度，$\psi_\mu^2 d\tau$ 是电子在该点附近体积元 $d\tau$ 中的概率。若对整个空间积分，则得总概率为 1，积分中采用忽略重叠近似，且原子轨道已归一化($S_{pq} = \int \varphi_p\varphi_q d\tau = \delta_{pq}$)，故有

$$\int \psi_\mu^2 d\tau = \sum_r c_{\mu r}^2 = 1 \tag{6-37}$$

$c_{\mu r}^2$可认为是一个电子在原子 $r$ 附近贡献的电荷。如果对所有占据分子轨道求和，每个分子轨道有两个电子，则原子 $r$ 上的总 $\pi$ 电荷为

$$q_r = 2\sum_{\mu=1}^{N/2} c_{\mu r}^2 \tag{6-38}$$

对于丁二烯，根据(6－19)式得到 $q_1 = 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 = 2(0.37)^2 + 2(0.60)^2 = 1.00$，$q_2 = 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 = 2(0.60)^2 + 2(0.37)^2 = 1.00$。根据对称性，原子 3 和 4 上的电荷分别与原子 2 和 1 上的电荷相等，所以每一个碳原子上的 $\pi$ 电荷都是 1。

**定理5** 中性交替烃的每一个碳原子有恒等于 1 的 $\pi$ 电荷。

因交替烃的能级以 $\pm x$ 成对出现，根据定理 4，不论星号与非星号原子，成对的分子轨道的系数满足

$$c_{\mu r}^2 = c_{\mu' r}^2 \tag{6-39}$$

式中 $\mu$ 与 $\mu'$ 标志能级 $x$ 与 $-x$ 的分子轨道。于是，原子电荷公式(,6－38)式可表作对所有分子轨道的求和

$$q_r = \sum_{\mu=1}^{N/2} c_{\mu r}^2 + \sum_{\mu'=N/2+1}^{N} c_{\mu' r}^2 = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu r}^2 = 1 \tag{6-40}$$

上式，已应用了(6－37)式。

### 6.3.2 键级

现在，我们来计算分子轨道 $\psi_\mu$ 的能量

$$E_\mu = \int \psi_\mu^* \hat{H}\psi_\mu d\tau = \int \left(\sum_r c_{\mu r}\varphi_r\right)^* \hat{H}\left(\sum_s c_{\mu s}\varphi_s\right) d\tau$$

$$= \sum_r c_{\mu r}^2 \alpha + 2\sum_{r-s} c_{\mu r}c_{\mu s}\beta \tag{6-41}$$

其中后一求和项来自连接的原子对 $r-s$。$\pi$ 电子总能量由占据分子轨道

能量的 2 倍求和而得

$$E_\pi = 2\sum_\mu^{occ} E_\mu = 2\sum_\mu^{occ}\left(\sum_r c_{\mu r}^2\alpha + 2\sum_{r-s} c_{\mu r}c_{\mu s}\beta\right)$$
$$= \sum_r q_r\alpha + 2\sum_{r-s} p_{rs}\beta \tag{6-42}$$

式中 $p_{rs}$称为原子对 $r-s$ 的键级，定义为

$$p_{rs} = 2\sum_\mu^{occ} c_{\mu r}c_{\mu s} \tag{6-43}$$

是 $r-s$ 原子对 $\pi$ 键强弱的量度。对于丁二烯，可求出 $p_{12}=2(c_{11}c_{12}+c_{21}c_{22})=2(0.37\times0.60)+2(0.60\times0.37)=0.89$，$p_{23}=2(c_{12}c_{13}+c_{22}c_{23})=0.45$，$p_{34}=p_{12}$，与乙烯的 $\pi$ 电子键级等于 1 相比较，丁二烯的中间键比两端的键的双键性格要小得多。

键级出现在 $\pi$ 电子总能量公式中，表明键级越大，稳定性越好。虽然 $E_\pi$ 是在键长相等的前提下求出的，但 $p_{rs}\beta$ 属于原子对 $r-s$ 的成键贡献，故可用来衡量 $r-s$ 对的 $\pi$ 键强度，因而它应与键长有关。已经发现共轭烃中 C—C 键长与键级存在着线性关系(图 6.5)。

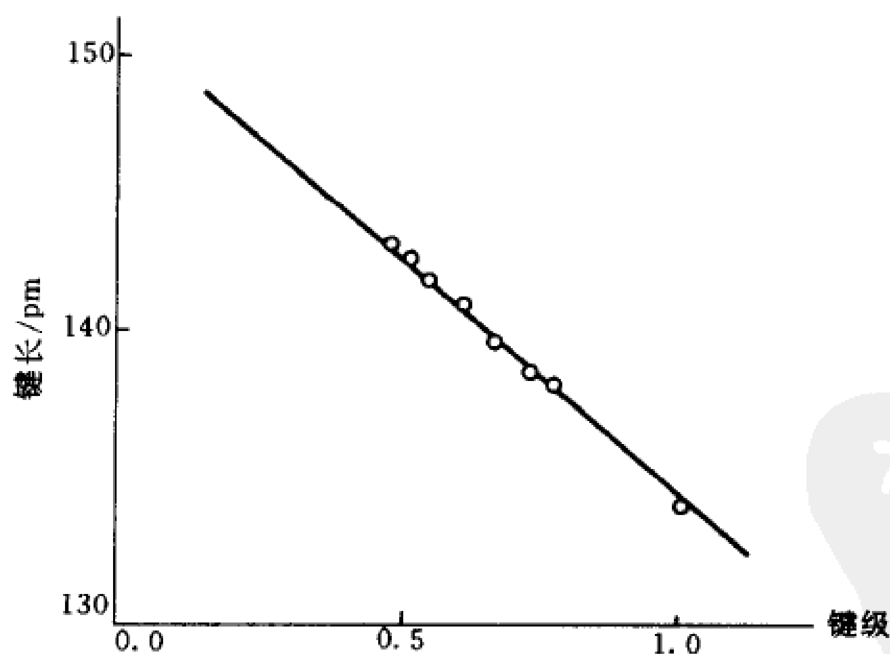



图 6.5 C—C 键长与 $\pi$ 键级之间的近似线性关系，图中点对应于各种共轭分子

### 6.3.3 自由价

Coulson 在键级的基础上，又定义了原子的“自由价”

$$F_r = n_{最大} - n_r \tag{6-44}$$

其中 $n_r$ 是原子 $r$ 上各键的 $\pi$ 键级之和，$n_{最大}$是 $n_r$ 的最大值，取值$\sqrt{3}$，来自三亚甲基甲烷[$(CH_2)_3C$]的中心碳原子的总键级。对于丁二烯，$F_1 = F_4 = 1.73 - 0.89 = 0.84$，$F_2 = F_3 = 1.73 - 0.89 - 0.45 = 0.39$。$F_r$ 被用于衡量余价或剩余反应能力，$F_r$ 越大，反应能力越强，它解释了丁二烯优先产生1,4 加成的事实。$F_r$ 明显地与原子在碳骨架中的连接性或支化度有关，端原子的 $F_r \approx 0.9$，活性最高，二度支化原子 $F_r \approx 0.4$，活性次之，三度支化原子 $F_r \approx 0.1$，活性最小。

通常将 $q_r$，$p_{rs}$ 及 $F_r$ 的数据注明在共轭分子的碳原子及键上，以供查阅。丁二烯的数据收集在图 6.6(a)中，(b)与(c)给出萘与薁的数据。其中丁二烯和萘的原子电荷恒等于 1，无需注明；而非交替烃如薁的原子电荷则互不相等，注明在(c)的各原子括号中。

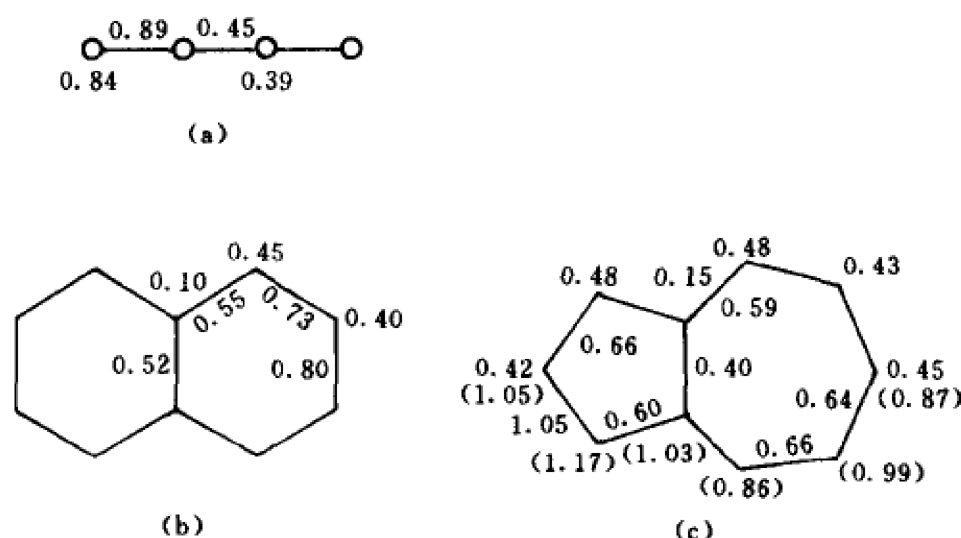



图 6.6 丁二烯、萘、薁的电荷、键级、自由价数据图

# §6.4 芳 香 性

## 6.4.1 共振能

芳香性指环状共轭烯与对应的链状共轭烯相比时，稳定性和反应活性的非寻常差异。在 Hückel 理论范围下，芳香性的本质可归结于 $\pi$ 电子的离域效应的不同。近年来，对芳香性的电子本质有了进一步深入的分析和讨论，认为 $\sigma$ 电子的离域起主导作用。虽然如此，立足于 $\pi$ 电子的结果与考

虑全电子的结果在解释实验数据上是一致的，Hückel 理论的丰硕成果仍被采用。

为了对芳香性进行半定量描述，以链状共轭烯作为标准，稳定性高的环共轭烯如苯、萘、蒽等归类为芳香性化合物，不稳定的环共轭烯如环丁二烯归类为反芳香性化合物，链烯本身则称为非芳香化合物。于是共振能可定义为 $\pi$ 电子总能量与参考结构总能量之差

$$RE = E_\pi - E_R \tag{6-45}$$

式中 $E_R$ 代表总能量 $E_\pi$ 中的定域部分，$RE$ 是离域部分，用来度量芳香性。$RE>0, \approx 0, <0$（以 $\beta$ 为单位，$\beta<0$）分别对应于芳香性、非芳香性和反芳香性。

现在，问题归结为怎样确定参考结构，估算 $E_R$，以期最大限度地概括实验结果。早期，将每个双键看作与乙烯中的双键一样，由 Hückel 理论知道其中两个 $\pi$ 电子的总能量是 $2\alpha+2\beta$（或 2）。若讨论苯分子，$E_R=6$，而 $E_\pi=8$，故 $RE=2>0$ 为芳香性。用这一方法计算了六个分子的共振能，列于表 6.1；其中后三个分子：偶苯、戊搭烯与庚搭烯的分子图如下

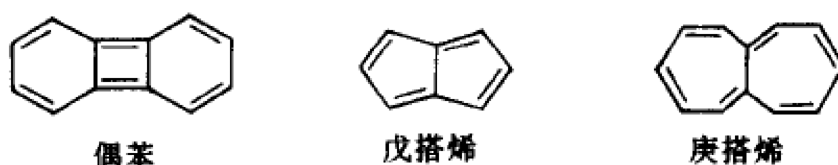



**表 6.1　一些环状共轭烯的共振能**

| 分　子 | $E_\pi$ | 双键数 | $RE$（以 $\beta$ 为单位） |
|---|---|---|---|
| 苯 | 8.00 | 3 | 2.00 |
| 萘 | 13.68 | 5 | 3.68 |
| 蒽 | 13.36 | 5 | 3.36 |
| 偶苯 | 16.51 | 6 | 4.51 |
| 戊搭烯 | 10.46 | 4 | 2.46 |
| 庚搭烯 | 15.62 | 6 | 3.62 |

前四个分子是稳定的芳香分子；后两分子的 $RE>2$ 却是不稳定的，不显现芳香性，若根据这两个分子含有 $x=0$ 的能级，则很容易作出解释。这表明以孤立双键作为定域参考结构，只能概括一部分实验数据。

### 6.4.2 八参数方案

70 年代,Hess 和 Schaad 在分析链状共轭烯 Hückel $\pi$ 能量具有键的加和性的基础上,将共轭烃的碳骨架中的键分类为五种双键和三种单键(图 6.7),分别用 $mn$ 来表征,$m=2,1$ 分别代表双键和单键,$n$ 代表所联结的氢原子数。利用已知链状共轭烯的 $E_\pi$ 计算值,通过最小二乘法拟合,可得到这些键的能量(表 6.2)。

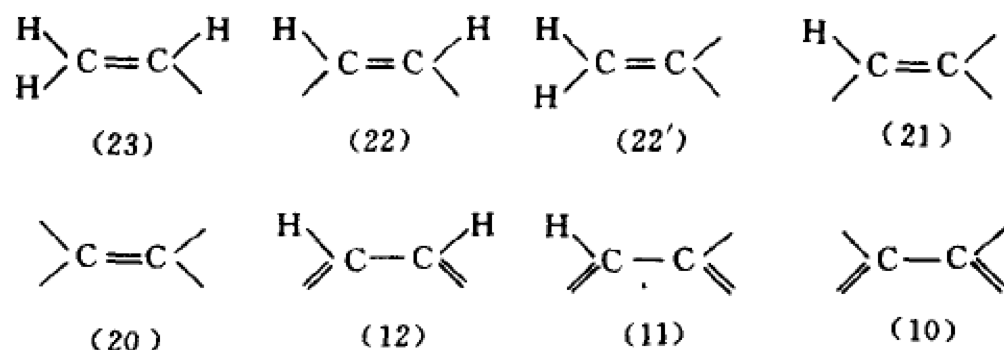
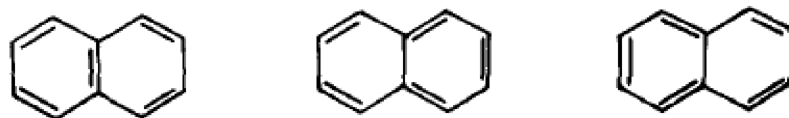



图 6.7 单、双键图

表 6.2 H—S 方案中定域键的能量

| 键型 | 键能/$\beta$ | 键型 | 键能/$\beta$ |
|---|---|---|---|
| (23) | 2.0000 | (12) | 0.4660 |
| (22) | 2.0699 | (11) | 0.4362 |
| (22′) | 2.0000 | (10) | 0.4358 |
| (21) | 2.1033 | | |
| (20) | 2.1716 | | |

参考能量是根据结构式中各类键的数目由表 6.2 加和计值。如对苯分子,其结构式中包含 3 个(22)键和 3 个(12)键,由此得 $E_R=3(2.0699+0.4660)=7.61$,$RE=8-7.61=0.39$。采用 $RE/N$,指每个 $\pi$ 电子的平均共振能,简记 $REPE$,作为芳香性判据,更为合理。规定 $-0.005\leqslant REPE\leqslant 0.005$ 为 $REPE\approx 0$,代表非芳香性,$REPE>0.005$ 为芳香性,$REPE<-0.005$为反芳香性。苯分子的 $REPE=0.39/6=0.065$ 为芳香性。当结构式不唯一时,例如萘有三个 Kekulé 构式,即



需算出每一结构式的 *REPE*,然后取它们的平均值。这使得对大的苯型烃的计算由于 Kekulé 构式数目增多而越来越麻烦。

### 6.4.3 五参数方案

针对上述缺点以及在确定表 6.2 参数存在时的另一问题:8 个键能参数中有两个的数值必需事先指定,然后才能求出其他 6 个;已建议了一种简化的五参数方案。在这种方案中,忽略单双键的界限,根据共轭碳骨架上的 C—C 键的支化度(每一碳原子连接的碳原子数)分类为下列五种片段

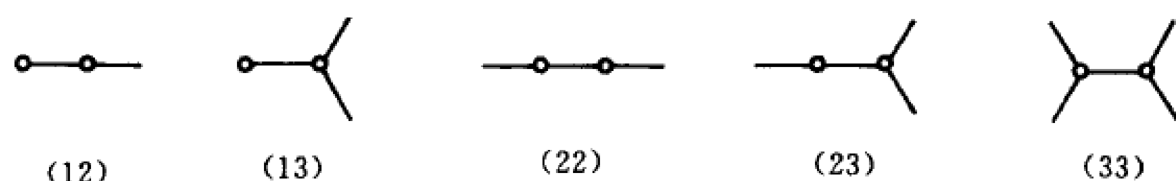



图 6.8 五参数方案中 C—C 键分类

括号中的数组表征键中各原子的支化度。类似地,通过链状共轭烃 $E_\pi$ 的加和性拟合,可唯一确定这五种键的能量,列于表 6.3。其相对大小符合键能随支化度增大而减小的规律,与前一章多原子分子中的 C—C 单键键强度(键长、键能)的变化趋向一致。若要讨论萘的芳香性,只需计数出 6 个(22),4 个(23)及 1 个(33),从而得 $E_R = 6\times1.2691 + 4\times1.1328 + 1.0221 = 13.17$,再由萘的 $E_\pi = 13.68$ 求得 $REPE = (13.68 - 13.17)/10 = 0.051$,故为芳香性。表 6.4 列出了两种方案的结果。

表 6.3 五种 C—Cπ 键的能量

| 键 型 | 键能/$\beta$ | 键 型 | 键能/$\beta$ | 键 型 | 键能/$\beta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| (12) | 1.5898 | (22) | 1.2691 | (33) | 1.0221 |
| (13) | 1.4145 | (23) | 1.1328 | | |

表 6.4 H—S 与五参数方案下的 *REPE*

| 分子 | H—S 方案 | 五参数方案 | 分 子 | H—S 方案 | 五参数方案 |
|---|---|---|---|---|---|
| 苯 | 0.065 | 0.064 | 偶 苯 | 0.027 | 0.023 |
| 萘 | 0.055 | 0.051 | 戊搭烯 | −0.018 | −0.022 |
| 薁 | 0.023 | 0.020 | 庚搭烯 | −0.004 | −0.007 |

其中数据明确显现了前四个分子是芳香性,而戊搭烯是反芳香性,庚搭烯接

近非芳香性。

应该注意 Hückel 理论的计算结果只有相对的意义，仅期望于得到与实验一致的分子性质次序，其对象乃是成系列的大量分子，而不是个别分子，即适合在某种大范围中总结分子的结构与性质的关系。

# §6.5 化学反应

## 6.5.1 前沿轨道

表 6.4 的 *REPE* 数值给出了 6 个共轭烃的芳香性排序

苯＞萘＞偶苯～薁＞庚搭烯～戊搭烯

这与这些分子发生加成反应而使共轭双键破坏的实际难易程度是一致的。经验表明，前沿轨道的能量也常以相同的趋势变化。前沿轨道的准确含义是指最高占据分子轨道(简记 HOMO)与最低空分子轨道(简记 LUMO)而言的。直观地理解，HOMO 与亲电进攻基团空轨道相互作用时，HOMO 给出电子；LUMO 与亲核进攻基团作用时，LUMO 接受电子；当自由基进攻时，在同一分子上的 HOMO 与 LUMO 同时参加作用，故 HOMO 与 LUMO 能量差可衡量分子的稳定性与反应活性。高稳定性低反应活性的分子具有较大的 HOMO－LUMO 能量差，低稳定性高反应活性的分子具有较小的 HOMO－LUMO 能量差。表 6.5 收集了由 Hückel 理论计算得到的六个分子的前沿轨道能量及 HOMO－LUMO 能量差值 Δ，与表 6.4 中 *REPE* 数值的变化趋势是一致的。

**表 6.5 苯、薁等六个分子的 HOMO－LUMO 能量差 Δ**

| 分子 | HOMO | LUMO | $\Delta/\beta$ | 分子 | HOMO | LUMO | $\Delta/\beta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 苯 | 1 | －1 | 2 | 偶　苯 | 0.445 | －0.445 | 0.89 |
| 萘 | 0.618 | －0.618 | 1.22 | 戊搭烯 | 0.471 | 0 | 0.47 |
| 薁 | 0.477 | －0.400 | 0.88 | 庚搭烯 | 0 | －0.311 | 0.31 |

前面曾经用自由价 $F_r$ 解释了丁二烯加成反应优先在 1,4 位上发生。同理，萘分子的 $F_r(\alpha)>F_r(\beta)$(参看图 6.10)表明萘的取代反应优先在 $\alpha$ 位上发生，与实验结果一致。若要从有利于能量的因素来进行推理，可根据前沿分子轨道的作用图象作出判断。考虑丁二烯的加成反应，设进攻试剂是乙烯分子，两者的 HOMO，LUMO 及能量示于图 6.9 中。当乙烯的两个碳

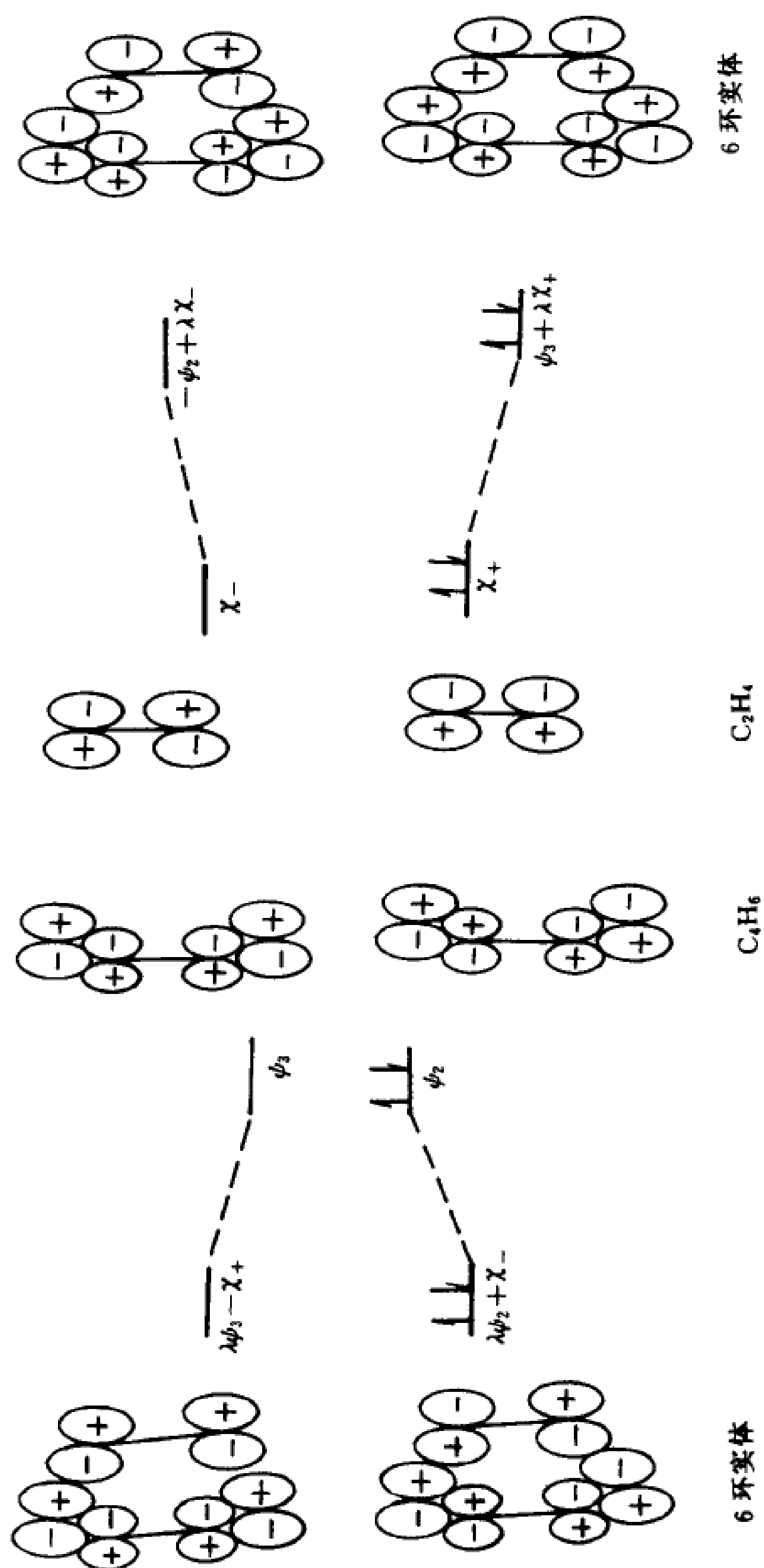



图 6.9 丁二烯、乙烯 HOMO—LUMO 相互作用

原子分别接近丁二烯的 1,4 碳原子时,乙烯的反键分子轨道($\chi_-$)与丁二烯的成键分子轨道($\psi_2$)位相匹配,相互作用后生成 6 环实体的成键与反键分子轨道(未归一化):$\lambda\psi_2+\chi_-$,$\psi_2-\lambda\chi_-$($\lambda>1$);于是,丁二烯的两个 HOMO 电子由 $\psi_2$ 转移入 $\lambda\psi_2+\chi_-$,相当于给予了乙烯少量电子。与此同时,丁二烯的反键分子轨道($\psi_3$)与乙烯的成键分子轨道($\chi_+$)位相匹配,生成 6 环实体的成键分子轨道:$\lambda\chi_++\psi_3$ 及反键分子轨道:$\lambda\psi_3-\chi_+$,相当于丁二烯从乙烯得到电子。总的结果从能量上来讲是有利的,当然,这里没有考虑其他因素,仅是一种近似的分析。相同条件下,若乙烯按 1,2-加成模式接近丁二烯,则上述 HOMO-LUMO 间的作用因位相不匹配,会导致能量升高,不利于反应进行。与此同时,由于 1,2-加成中的 HOMO-HOMO作用,重新组合生成的反键分子轨道的能量升高值大于成键分子轨道能量的降低值,从总能量的变化来看,也不利于反应的进行。故基于前沿分子轨道的分析,再次支持了关于丁二烯的 1,4 位的加成反应更容易发生的观点。这一结论可进一步简化为按 HOMO 的原子电荷大小为判据:即反应优先在电荷最大的位置发生。因为在交替烃中,HOMO 与 LUMO 是成对的,根据定理 4 知道它们的原子电荷(密度)相同,由两者之一判断即可。对丁二烯,(6-19)式给出 $c_{21}^2=0.36>c_{22}^2=0.14$,预示 1,4 位的活性高于其他位。对于芳烃在取代反应中的位活性,HOMO 原子电荷判据也给出了正确答案,与自由价结果相同。图 6.10 的图式中记录了萘与蒽的HOMO电荷。

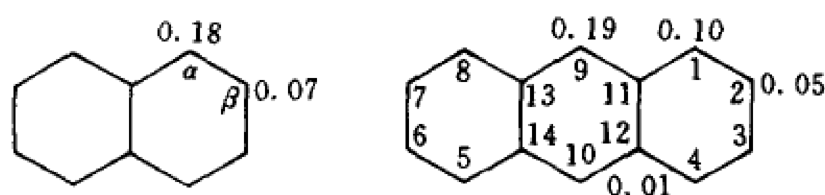



图 6.10 萘和蒽的 HOMO 原子电荷图

萘的 $\alpha$ 位和蒽的 9 位应优先起取代反应,与实验符合。但需注意 HOMO 或 LUMO 电荷对非交替烃的位活性预测并非都与实验符合。

## 6.5.2 奇交替烃

奇交替烃必含 $x=0$ 的非键分子轨道。非键分子轨道就是 HOMO,且为半充满,故奇交替烃是高度活泼的自由基,常以反应中间体的角色出现。非键分子轨道的原子电荷($c_{0r}^2$)也可用来表征奇交替烃各个位置上的反应能力。在定理 4 中,已经指出过非星号原子的分子轨道系数等于 0,即电荷

等于 0,应为不活泼位;与任一非星号原子连接的诸星号原子分子轨道系数满足(6-33)式,即

$$c_{0l}+c_{0m}+c_{0n}=0 \tag{6-46}$$

故由(6-46)式可逐个确定星号原子的非键分子轨道系数或电荷,图 6.11 给出了四个交替烃:烯丙基、戊二烯基、苄基和周萘基的非键分子轨道,可以看出每一非星号原子近邻的诸系数($a$ 的倍数)的确满足(6-46)式,$a$ 的数值最后由归一化条件确定。这表明,星号原子的位活性次序也符合同样的规则:端原子最大,二度支化原子次之,三度支化原子最小。

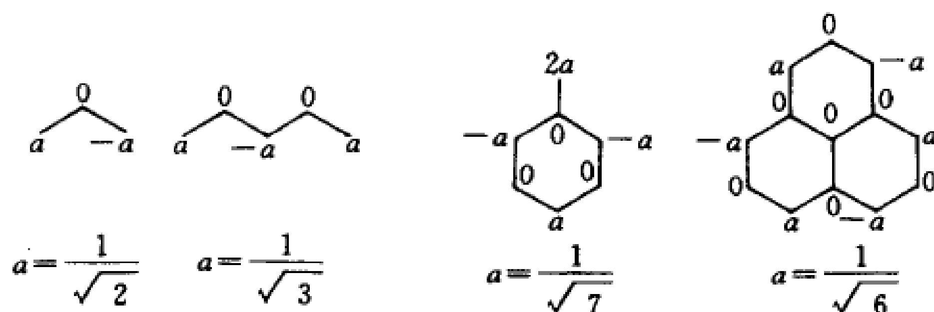



图 6.11 奇交替烃非键分子轨道系数

可以通过两个奇交替烃的结合来估计偶交替烃的总能量,例如,苯可视为由一个亚甲基与戊二烯基端点的结合而成。若以 $R$ 与 $S$ 代表自由基,$RS$ 代表结合的偶交替烃,根据键级与分子能量的关系,环状偶交替烃的能量可近似地由下式求得

$$E_{RS}=E_R+E_S+2\beta\sum_{r-s}c_{0r}^{R}c_{0s}^{S} \tag{6-47}$$

式中 $c_{0r}^{R}$,$c_{0s}^{S}$分别是$R$,$S$ 的原子 $r$,$s$ 的非键分子轨道系数,通过 $r$ 与 $s$ 的连接生成偶交替烃。应用于苯分子时,$R=CH_2$,$c_{0r}^{R}=1$,$S=C_5H_7$,其端点系数有 $c_{01}^{S}=c_{05}^{S}=1/\sqrt{3}$,故

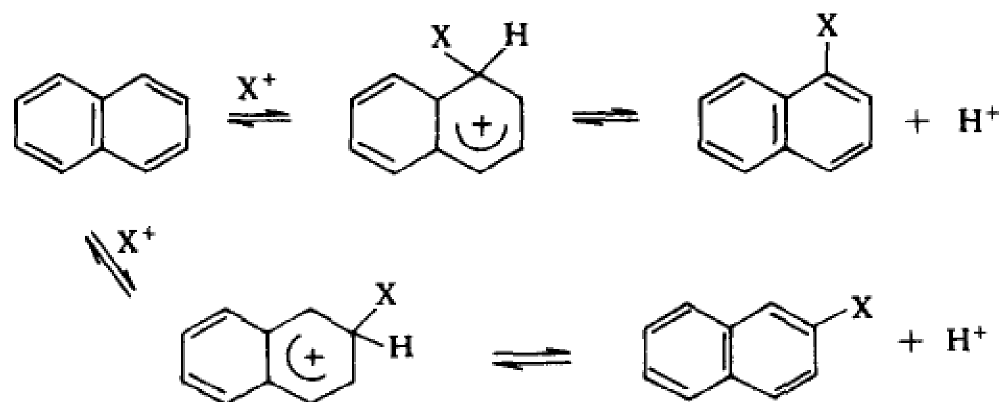
$$E_{RS}=\alpha+(5\alpha+5.46\beta)+2\beta\left(1\times\frac{1}{\sqrt{3}}+1\times\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$$

$$=6\alpha+7.77\beta$$

与由苯单独计算的 $E_\pi=6\alpha+8\beta$ 相比有 $0.23\beta$ 的误差,但用于比较一组异构体的相对稳定性的次序时,仍足以给出可信的结果。

### 6.5.3 亲电子取代位活性

芳烃取代反应经两步完成,决定速度的步骤是中间 $\sigma$ 络合物的生成。对于多环芳烃存在着多种可能的 $\sigma$ 络合物,如萘的硝化和卤化取代反应有




取代位的碳原子近似为四面体构型。设 $\sigma$ 络合物的能量愈低,过渡态的能量也愈低,且 $\pi$ 电子能量变化起决定作用。由于 $\sigma$ 络合物的生成恰如戊二烯基与亚甲基结合为苯的逆过程,可应用(6-47)式估算能量,其中 $RS$ 指萘,$R$ 指 $\alpha$ 或 $\beta$ 位碳原子,它因得到两个电子,脱离了 $\pi$ 体系,$S$ 指剩下的含 9 个碳原子的残基正离子(8 个 $\pi$ 电子),是奇交替烃。两种奇交替烃的非键分子轨道系数按(6-46)式求出,列于图 6.12。

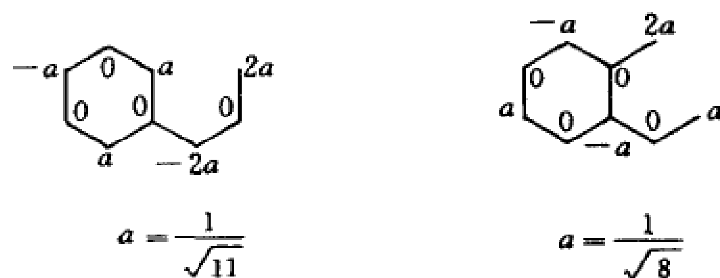



图 6.12 萘的 $\alpha$ 及 $\beta$ 位取代残基的非键分子轨道系数

由(6-47)式知道生成 $\sigma$ 络合物所需能量

$$\Delta E=(E_R+E_S)-E_{RS}=(-2\beta)[c_{0r}^2+c_{0r'}^2] \qquad (6-48)$$

其中 $c_{0r}$ 与 $c_{0r'}$ 分别代表 $\alpha$ 位(或 $\beta$ 位)近邻两原子的非键分子轨道系数。若为 $\alpha$ 位取代,$c_{0r}=1/\sqrt{11}$,$c_{0r'}=2/\sqrt{11}$;而 $\beta$ 位取代则有 $c_{0r}=2/\sqrt{8}$,$c_{0r'}=1/\sqrt{8}$。于是,$\Delta E_\alpha=(-2\beta)\frac{5}{11}<\Delta E_\beta=(-2\beta)\frac{5}{8}$,说明 $\alpha$ 位取代反应将优先发生。

对于交替烃,容易推证出亲核与自由基取代的位活性次序与亲电子取代反应相同。

### 6.5.4 周环反应

周环反应指直链多烯自身的电环化或与另一多烯之间的环加成反应。从反应机制上讲,则是一步的基元反应,产物的立体构型与加热或光照有关。例如,顺,反-1,4-二甲基丁二烯的电环化,加热产生反式-1,2-二甲基环丁烯-3,光照产生顺式-1,2-二甲基环丁烯-3。前一过程称为顺旋,后一过程称为对旋,示于图 6.13。

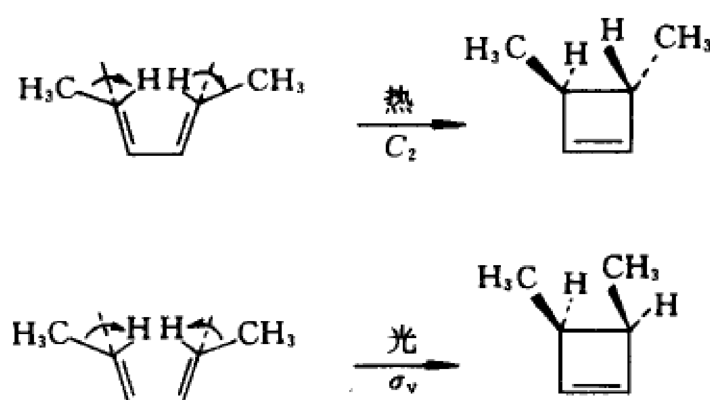



图 6.13 取代丁二烯的顺旋、对旋过程

基于前沿轨道在顺旋和对旋过程中,成键作用导致能量降低是允许的;反键作用导致能量升高,是禁阻的。丁二烯在加热和光照过程中的 HOMO 的作用图象分别示于图 6.14 中的(a)和(b)。

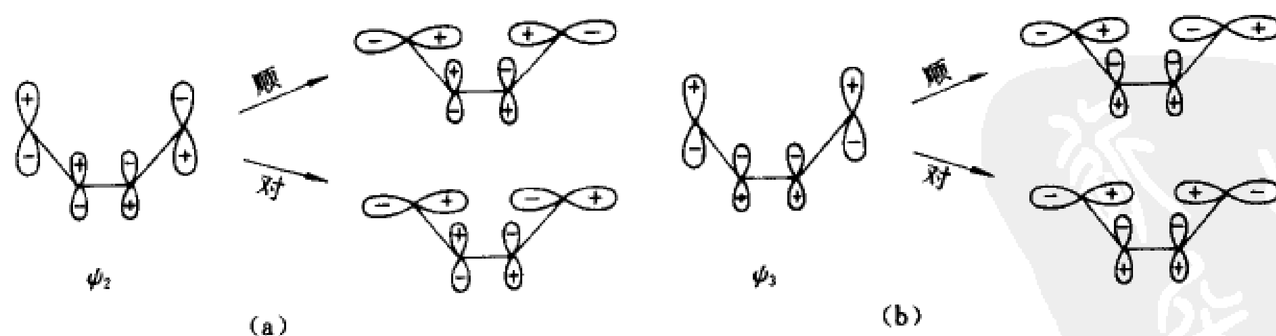



图 6.14 丁二烯前沿轨道在顺旋与对旋过程中的成键或反键作用

因基态的 HOMO 为 $\psi_2$,有两个电子,因而在一般加热的条件下顺旋过程是允许的。在光照下,至少有一个电子从 $\psi_2$ 跃迁到 $\psi_3$(原来的 LUMO),这时 $\psi_3$ 成为 HOMO,有一个电子,对旋过程成为允许的。

只考虑前沿轨道的作用,常常被批评为一种粗略近似,正像评价 Hückel 与自洽场方案一样,因之需更严格地计及所有 $\pi$ 轨道的整体贡献。应用能量相关原理,根据顺旋和对旋过程中反应体系的固有对称性,将始态和终态的分子轨道分类,然后由下而上按不相交规则使相同对称性的分子轨道(或能级)相关联,就得到相关图。分析各个分子轨道的能量在反应过程中的变化趋势,由此可估计总 $\pi$ 电子能量的变化,就可以确定反应为允许或禁阻。

让我们考察图 6.13,顺,反-1,4-二甲基丁二烯在顺旋过程中保持二重旋转的对称性,在对旋过程中则保持对称面反映的对称性,故始终态的分子轨道可分别按点群(Ⅰ,$C_2$)及(Ⅰ,$\sigma$)的对称类型 S 与反对称类型 A 来分类。特征标表为

**表 6.6 $C_2$,$C_s$ 点群特征标**

| | Ⅰ | $C_2(\sigma_v)$ |
|---|---|---|
| S | 1 | 1 |
| A | 1 | -1 |

注意终态产物是环丁烯,有一对 $\sigma$ 分子轨道和一对 $\pi$ 分子轨道,图 6.15 是相关图。对于基态反应,由于顺旋过程中占据分子轨道相互关联,能级间隙小,总能量变化不大,反应势垒小;反之,在对旋过程中,出现占据分子轨道与空分子轨道的关联,因一般稳定分子的 HOMO-LUMO 能级差远大于占据分子轨道的能级间隙,故对旋过程中总能量显著增大,即反应势垒大。

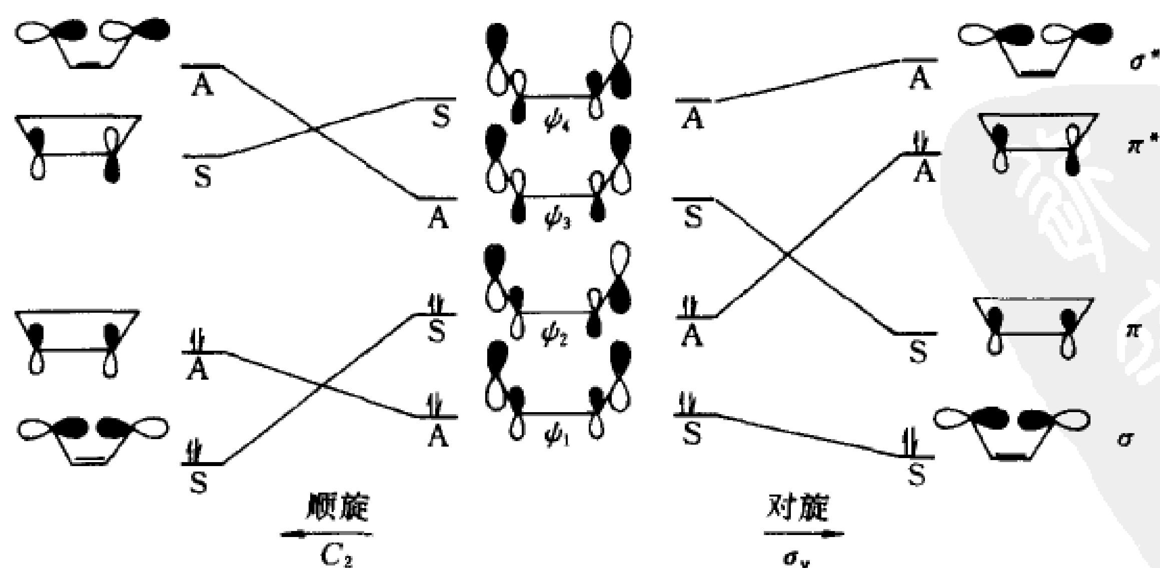



图 6.15 丁二烯生成环丁烯顺旋及对旋过程的相关图

这说明加热条件下(不使电子激发),丁二烯的电环化将按顺旋方式进行。若通过光照,使丁二烯 HOMO 的一个电子跃迁至 LUMO,由相关图看出,对旋过程的势垒小,是允许的,而顺旋过程势垒大,是禁阻的。以上讨论说明与只考虑前沿分子轨道的结论是一致的。

基于简单的前沿轨道理论,容易将上述结果作一般的推广,只需注意 HOMO 的节点数或端点碳原子的原子轨道系数。末端碳原子原子轨道系数反号,链多烯的 HOMO 在两端位相相反时,像讨论过的丁二烯那样,加热产生顺旋过程,光照则产生对旋过程。HOMO 的末端碳原子原子轨道系数同号时,按相同道理可推知,加热时为对旋过程,光照时则为顺旋过程,类似于己三烯的电环化过程。一般情形,链多烯的 HOMO 的节点数是 $(N/2)-1$,$N$ 为偶数,代表碳原子数。当 $N=4l+2$($l$ 为正整数),$(N/2)-1=2l$,是偶数,HOMO 的两末端碳原子同号;$N=4l$,HOMO 的两个末端碳原子反号。它们电环化过程的立体选择规则列于表 6.7 中。

**表 6.7 直链共轭多烯电环化反应立体选择规则**

| $N$ | 加热 | 光照 |
|---|---|---|
| $4l$ | 顺旋 | 对旋 |
| $4l+2$ | 对旋 | 顺旋 |

## §6.6 含杂原子的共轭分子

将杂原子例如氮或氧原子引入共轭碳链骨架中,久期方程中的库仑积分和共振积分应改变数值,现以 $\alpha'$ 与 $\beta'$ 代表之,用碳原子的 $\alpha,\beta$ 参数可将它们表示为

$$\alpha'=\alpha+h\beta,\qquad \beta'=k\beta \tag{6-49}$$

因取代杂原子 N,O,S 等的电负性大于碳原子,意味着 $\alpha'<\alpha$ 或 $h>0$,$\beta'$ 描述杂原子与其连接碳原子的作用,可根据经验认为 $\beta'\approx\beta$,$k=0.8\sim1.0$。若仍采用碳链分子的方案,能量以 $\alpha$ 为起点或 $\alpha=0$,并以 $\beta$ 为度量单位,或 $\beta=1$,则有

$$\alpha'=h,\qquad \beta'=k \tag{6-50}$$

在共轭骨架中,同种杂原子可能供给不同数目的 $\pi$ 电子数,如吡啶中的氮贡献一个 $\pi$ 电子,吡咯中的氮贡献两个 $\pi$ 电子,电负性各不相同。表 6.8

列出杂原子的可采用的 $h,k$ 参数值。

表 6.8 杂原子的 $h,k$ 参数

| 杂原子 | $\pi$ 电子数 | $h$ | $k$ | 杂原子 | $\pi$ 电子数 | $h$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N | 1 | 0.5 | 0.8 | O | 1 | 2.0 | 0.8 |
| N | 2 | 1.5 | 1.0 | O | 2 | 1.0 | 1.0 |
| | | | | S | 2 | 0.5 | 0.8 |

求解含杂原子的共轭分子的能级和分子轨道,只需注意将本征行列式的相应零对角元换作 $h$,非对角元 1 换作 $k$。在这里,我们希望从定性意义上来探讨杂原子的取代怎样影响共轭分子的稳定性和反应活性。让我们以奇交替烃及不稳定的非交替烃的稳定化问题为对象,讨论杂原子在碳骨架的哪些位置上置换,会产生稳定的共轭分子。

考虑烯丙基的端位及中央位两种取代方式,并设 $k=1$,它们的本征方程式分别为







$$
\begin{vmatrix} x-h & -1 & 0 \\ -1 & x & -1 \\ 0 & -1 & x-h \end{vmatrix}=0,\quad \begin{vmatrix} x & -1 & 0 \\ -1 & x-h & -1 \\ 0 & -1 & x \end{vmatrix}=0
$$

经过计算,得到能级图(a)与(c),见图 6.16;同时也画出未取代的烯丙基的能级(b)以资比较。

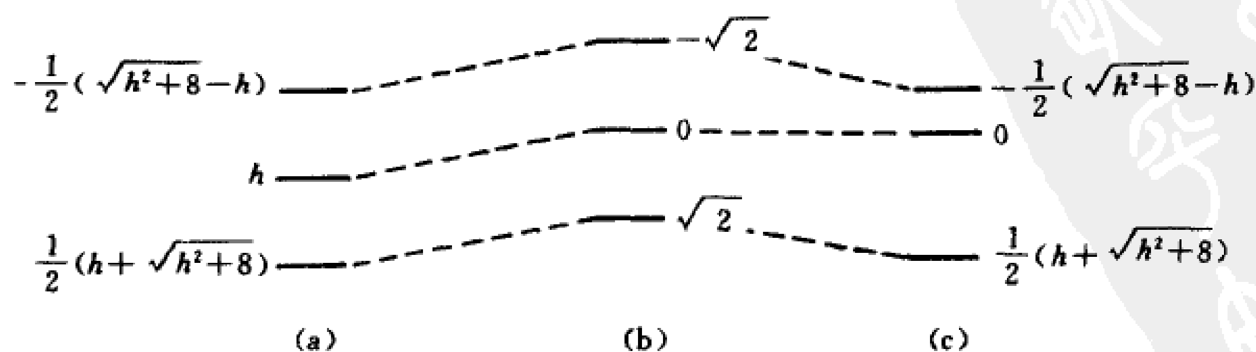


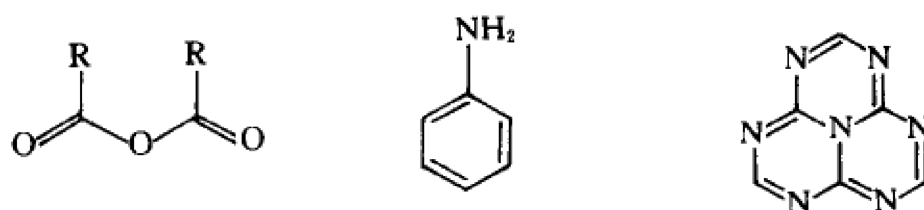

图 6.16 取代烯丙基的能级图

由此看出，端基取代物中，有两个成键分子轨道，四个 $\pi$ 电子填充后，产生稳定的闭壳层结构；而中央位取代产物中，仍像烯丙基一样有一个非键分子轨道，不能稳定存在。实际情况的确如此，含端杂原子的共轭分子大量存在，它含有四个 $\pi$ 电子，例如有机酸及酰胺

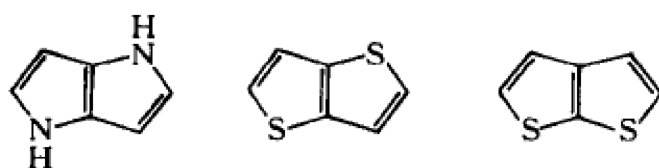



其中，R 代表氢原子或碳链基团。

同理，可以找到戊二烯基、苄基及周萘基对应的含杂原子的稳定分子，如




且取代作用发生在活泼的星号碳原子上，它们的 HOMO 具有高 $\pi$ 电荷。不稳定的戊搭烯也存在着多种稳定的杂原子取代衍生物，如




综上所述，可以得到以下结论：不稳定的碳链共轭分子(或骨架)可通过杂原子的置换而稳定化。置换遵循最大活性原理，在位活性高的碳原子上置换优先发生，其实质是将非键分子轨道变成成键分子轨道。杂原子还担任调节 $\pi$ 电子数的作用，使含杂原子的共轭分子具有闭壳层电子结构而趋于稳定化。

## 习 题

**1.** 根据丁二烯、戊二烯基和己三烯的图形，写出它们的本征(久期)方程，展开为本征多项式，求出所有能级；请将(6－10)式应用于你的结果，检验是否正确？

**2.** 请根据(6－10)式或(6－11)式给出庚三烯基($N=7$)及辛四烯($N=8$)的本征多项式。

**3.** 请由直链共轭烯的能级公式(6－13)式，检验图 6.1 的数值结果是否正确？补充算出庚三烯基和辛四烯的能级，画出能级图。

**4.** 根据(6－13)式能级标号($p=1,2,\cdots,N$)，在计算出能级数值的同时，可由(6－21)式计算各分子轨道的原子轨道系数，归一化后就得到了符合要求的分子轨道。试利用已知的戊二烯和己三烯的能级数值，分别求出它们的分子轨道，按能级序列给出分子轨道的图形。

**5.** 试根据环丙烯、环丁二烯的图形，分别写出本征行列式，展开为本征多项式，求出这两个分子的所有 $\pi$ 能级。与此同时，请应用(6－24)式来检验你得到的本征多项式是否正确无误。

**6.** 请根据共轭环的能级公式(6－28)式，检验图 6.3 中所列各个分子的能级数值是否正确无误？

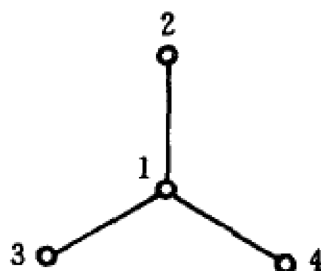
**7.** 求环戊二烯基的 $\pi$ 分子轨道，并按 $D_{5h}$或 $D_5$ 群的不可约表示分类。对于两组二重简并分子轨道(属于 $x=0.618$ 和 $x=-1.618$)，要求出符合正交归一化条件的分子轨道。

**8.** 对比直链共轭烯和共轭环的能级图：图 6.1 与图 6.3，你会发现它们之间的区别是：前者都是非简并的，后者则含二度简并能级；你能否从对称性原理上作出解释？(提示：直链共轭烯属于点群 $C_s$，环共轭烯属于点群 $D_{nh}$或子群 $D_n$)。

**9.** 如果 $4l+2$ 规则也适用于含杂原子(或杂原子基团)的共轭环，请针对 $N=4,5,6$ 的共轭环，各写出两个稳定的和两个不稳定的含杂共轭环。

**10.** 在题 4 中，你已经求出了己三烯的分子轨道，据此请计算原子电荷、键级及自由价。(提示：请考虑对称性区分等价原子和等价键，避免重复计算)。

**11.** 三亚甲基甲烷$(CH_2)_3C$ 的图形和原子编号为




(1) 说明能级序列为$\sqrt{3},0,0,-\sqrt{3}$；

(2) 给出基组态及多重度；

(3) 说明非键电子对 1—2 键级无贡献；

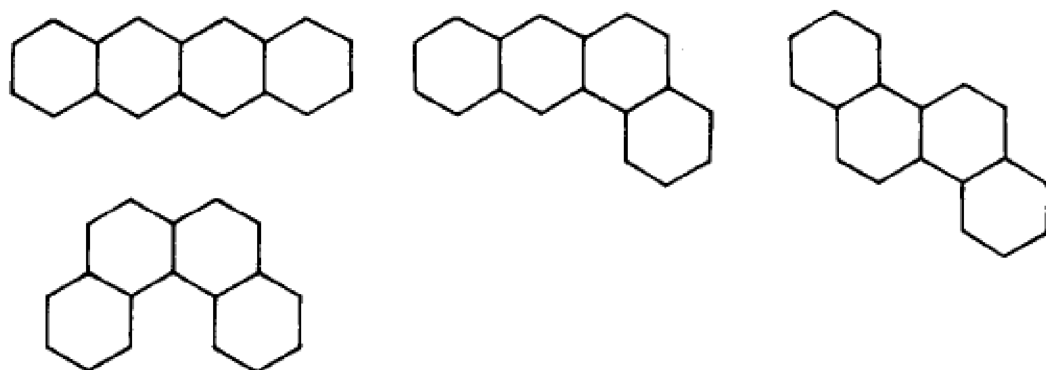
(提示：考虑(6－35)式)

(4) 求证成键轨道($x=\sqrt{3}$)，$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1+\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)$，据此说明，中央碳原子的总键级等于$\sqrt{3}$。

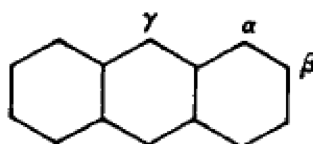
**12.** 请按照 Hess－Schaad 八参数方案计算出苯、偶苯和戊搭烯的共振能($REPE$)，并指出芳香性类别。

**13.** 请按照五参数方案计算苯、偶苯和戊搭烯的共振能(*REPE*)。

**14.** 应用五参数方案计算蒽和菲的 *REPE*(它们的 $E_\pi$ 分别为 19.31 和 19.45)。如果菲的芳香性比蒽大的原因归结为(33)片断增多,(23)片断减少所致,试不通过计算对下列一组异构体的芳香性次序进行预测估计。



**15.** 蒽分子的亲电取代反应可能在 $\alpha,\beta,\gamma$ 三个位置发生。




试通过对应的奇交替烃中非键分子轨道的分析,证明活性次序为 $\gamma>\beta>\alpha$。

**16.** 试在前沿轨道理论基础上,论证己三烯的环化反应,加热条件下对旋过程是允许的,光照条件下顺旋过程是允许的。

**17.** 试应用相关图讨论己三烯的环化过程遵守的选择定则,重复题 16 的结论。

**18.** 两个乙烯分子平行接近,保持 $C_{2v}$对称性,试根据前沿轨道理论说明加热过程不可能生成环丁烯。

**19.** $H_2+I_2=2HI$ 长期被认为是双分子二级反应,根据轨道对称原理,你的意见如何,请分析论证之。

**20.** $(CH_2)_3C$ 和 $(CH_2)_2CC(CH_2)_2$ 的骨架图形是



它们都是不稳定的双自由基,有一对 $x=0$ 的能级,但对应的含杂分子如尿素 $(NH_2)_2CO$ 与乙二酸 $(COOH)_2$ 是稳定的分子,试应用分子轨道的观点说明之。

# 第七章 过渡金属化合物

由一个金属原子(或正离子)连接一组配位体所形成的单核配(络)合物 $ML_n$($n=2\sim9$)是过渡金属化合物的常见类型,其结晶盐或溶液呈现多种多样的颜色且具有磁性,吸引着化学家详细地研究它们的吸收光谱和测量它们的磁矩。吸收光谱中除有紫外区吸收带外,还有可见区谱带,示于图7.1。

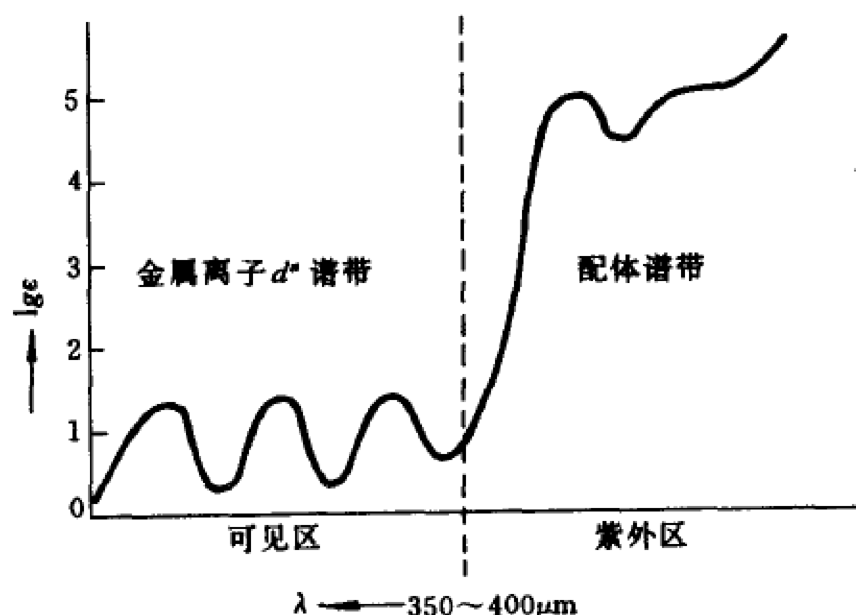



图7.1 $ML_n$ 吸收光谱($\varepsilon$ 为消光系数)

从中提出了需从结构化学的观点回答的问题,即如何根据电子运动来解释上述现象及有关光谱和磁性数据。

在简单的离子模型中,配位原子或基团因其电负性大,可以认为其中的价电子已形成八隅体,中心金属离子则拥有 $d^n$ 电子价层,$n=1,2,\cdots,9$ 代表 $d$ 电子数。人们发现,凡是发色配合物,均有未满的 $d^n$ 壳层。例如,$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$,$d^3$,黄色;$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$,$d^6$,玫瑰红;$[Cu(H_2O)_5]^{2+}$,浅蓝,$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$,深蓝,均为 $d^9$。反之,$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ 与 $[ZnCl_4]^{2-}$ 为无色,它们分别有 $d^0$ 与 $d^{10}$ 的价电子层。这意味着长波带的出现,来源于由 $d^n$ 衍生的非键轨道状态之间的电子跃迁。

配位化合物中的 M—L 键一般弱于主族共价键如 $CH_4$ 及 $SO_4^{2-}$ 中的 C—H 及 S—O 键，键长范围在 190～300pm 间。随着原子序数的增加，过渡元素 $3d$ 电子能量比 $4s$ 低，$d$ 轨道的收缩大于 $s$ 轨道。在许多情况下可将 $3d$ 轨道看作不参与成键，仅受到配体的静电场影响。于是，简并的 $d^n$ 能级将发生分裂，其分裂模式取决于配位场的对称性。1928 年，Bethe 首先应用群论分析了晶体中离子的谱项分裂，奠定了晶体场理论的基础。后来，它被用来解释配合物的磁性和可见区光谱，获得了成功。理论的进一步推广是考虑到成键作用，利用 LCAO 方法可得到配合物的能级和分子轨道，较好地解释了各种性质和现象。

## §7.1 静电场中的原子轨道

### 7.1.1 四方配位场

自由原子中，只有 $s$ 轨道是非简并的。当金属原子连接一组配体时，后者提供的静电场可使 $s$ 轨道能量升高，同时导致简并的 $p$ 轨道或 $d$ 轨道分裂；因为取向不同的一组轨道中的电子，受静电场的作用可能不同。考虑四方配合物 $[CuCl_4]^{2-}$，设 $Cu^{2+}$ 离子位于坐标原点，四个 $Cl^-$ 离子位于 $x$ 及 $y$ 轴上，与原点等距离(图 7.2)，如同一组点电荷。根据图 2.3 所绘 $p$ 及 $d$ 轨道组的角分布图形，容易推知各轨道组分的能量高低。$p_x$ 与 $p_y$ 轨道的环境相同，位于 $\pm x$ 的负电荷对 $p_x$ 电荷密度产生主要的排斥作用，位于 $\pm y$ 的负电荷则对 $p_y$ 电荷密度有相同的排斥作用，它们的能量升高同一高度；$p_z$ 的电荷密度沿 $z$ 轴分布，受点电荷影响较小，能量低于 $p_x$ 及 $p_y$，其序列示于图 7.3(a)。同理，五个 $d$ 轨道分裂成四个能级，$d_{x^2-y^2}$ 的电荷密度沿 $x$ 及 $y$ 轴对称分布，受四个点电荷的排斥作用最大，能量最高；其余四个轨道的能量大体上按其电荷密度对称轴与点电荷的距离大小次序排列，它们与

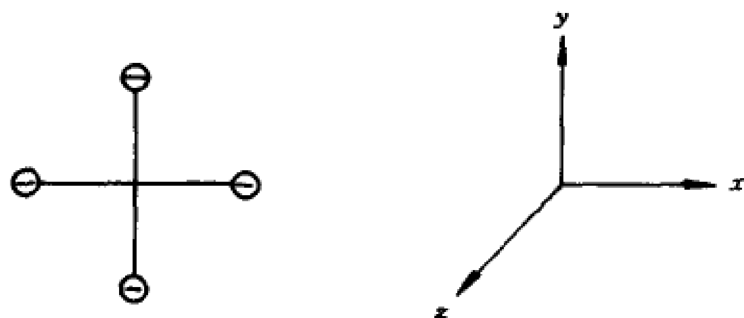



图 7.2 四方配位场及其坐标

$d_{x^2-y^2}$相比，所受排斥小，能级变化也小。图 7.3 还表明配位场中的简并原子轨道存在着整体的能量平移，如 $d$ 轨道的 $E_0$，因点电荷模型是一种近似，不能如实模拟出配体的电荷分布，一种隐存的球形电荷分布使全部原子轨道增添一附加的能量值。

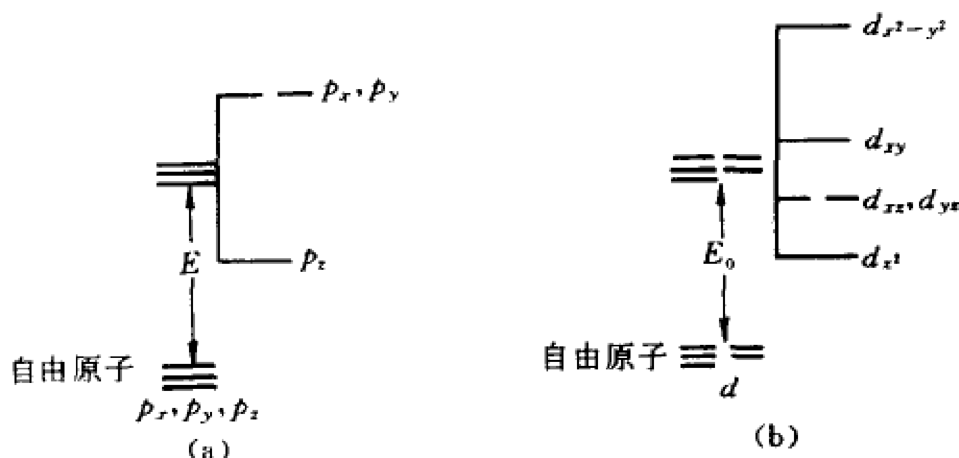



图 7.3　$p$ 及 $d$ 轨道在四方配位场中的能级序列

轨道的分裂与配合物的稳定性密切有关。对于四方配合物，图 7.3(b) 表明在离子模型下，中央金属原子有 8 个 $d$ 电子时最为有利，这就是二价 Ni，Pd，Pt 的四方配合物大量存在的原因。

### 7.1.2 正八面配位场

正八面配合物 $ML_6$ 是最典型常见的配合物，八面体以立方体的六个面心为顶点，坐标的选择见图 7.4。中央金属原子的 $d$ 轨道在 6 个 $L$ 作用下，分裂成两组：$t_{2g}$ 代表 $d_{xy}$，$d_{yz}$ 及 $d_{zx}$；$e_g$ 代表 $d_{z^2}$ 与 $d_{x^2-y^2}$。$d_{xy}$，$d_{yz}$，$d_{zx}$ 的对称轴分别等分 $x$，$y$；$y$，$z$ 及 $z$，$x$ 坐标轴的夹角，它们周围的点电荷(L)环境相同，电荷密度对称轴离点电荷远，受到的排斥作用小；而 $d_{z^2}$ 及 $d_{x^2-y^2}$ 的电荷密度受到位于其对称轴上的配体点电荷的较大排

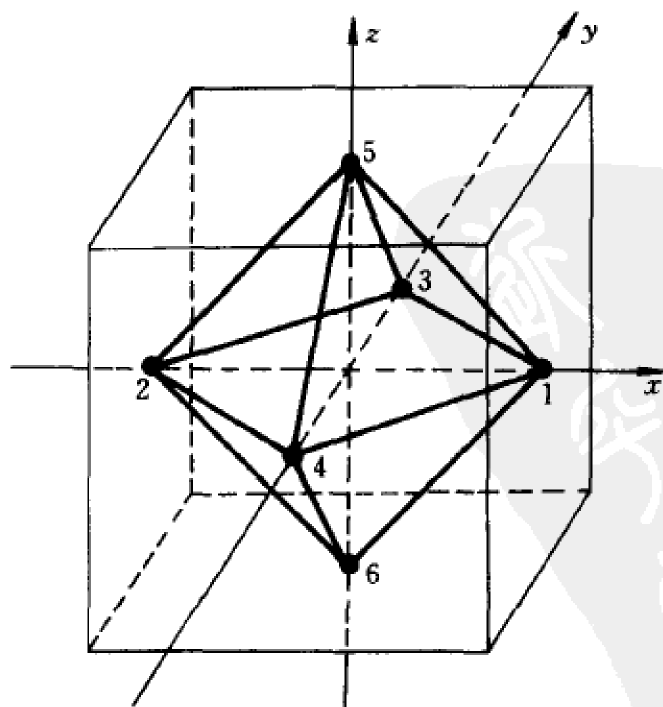



图 7.4　正八面体及其坐标

斥,能量升高。然而,由于两者的形状不同,不能判断它们是简并的,但后面将应用群论方法推出这一结论。图 7.5 给出 $d$ 轨道能级。

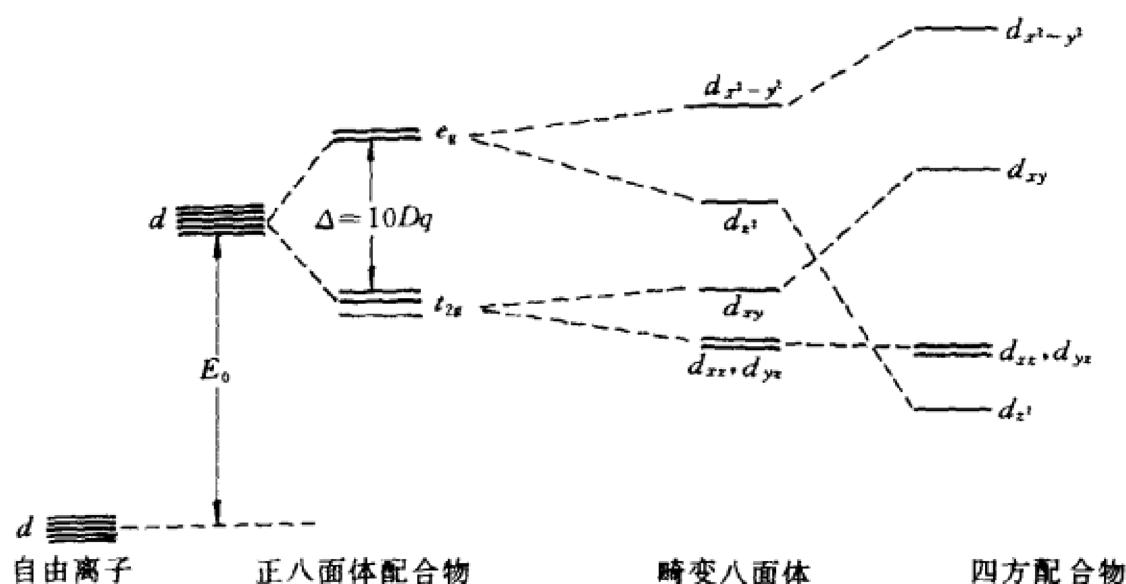



图 7.5 正八面体场中的 $d$ 电子能级

$e_g$ 与 $t_{2g}$能级之差以 $\Delta=10Dq$ 表示之,即

$$E(e_g)-E(t_{2g})=\Delta=10Dq \tag{7-1}$$

它表征配位场的强弱。当这些轨道被 10 个电子填满时,每一个 $d$ 轨道容纳一对自旋反平行的电子,这样的 $d^{10}$组态的电荷分布是球形的,有如 $s$ 态的电荷分布,配位场将使整个组态的能量平移,以 $10E_0$ 表示之,即

$$4E(e_g)+6E(t_{2g})=10E_0 \tag{7-2}$$

由此推出

$$E(e_g)=E_0+\frac{3}{5}\Delta=E_0+6Dq$$

$$E(t_{2g})=E_0-\frac{2}{5}\Delta=E_0-4Dq \tag{7-3}$$

表明 $e_g$ 与 $t_{2g}$的能量变化满足重心不变规则。

若使 $z$ 轴上的 M—L 键拉长或同时缩短 $xy$ 平面中的四个 M—L 键,则 $e_g$ 又分裂为高能量的 $d_{x^2-y^2}$及低能量的 $d_{z^2}$;$t_{2g}$中的 $d_{xy}$轨道能量也升高,但 $d_{xz}$与 $d_{yz}$仍保持简并,即转变为四方配合物中的能级序列,示意于图 7.5 中。

立方体和正四面体配合物,$ML_8$ 和 $ML_4$ 中的 $d$ 轨道分裂仍可基于图

7.4 来进行讨论。$ML_8$ 的配体位于立方体顶角，而 $ML_4$ 的配体则彼此相隔一个空位。容易看出，$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ 的配位环境相同，能量相同；与 $d_{z^2}$，$d_{x^2-y^2}$相比，它们受到更大的静电排斥，故两组轨道的能量次序恰与正八面体配合物 $ML_6$ 相反。当 M—L 距离一定时，立方体配合物的能量分裂比正四面体配合物大一倍，与正八体配合物 Δ 值有下列关系

$$\Delta(\text{正四面体}) = -\frac{4}{9}\Delta,\quad \Delta(\text{立方体}) = -\frac{8}{9}\Delta \tag{7-4}$$

## §7.2 群论分析

### 7.2.1 轨道

自由原子简并轨道组（量子数 $l \geqslant 1$）在配位场中的分裂是与中央原子所处环境的对称性降低相关的。配体分布的点群对称性使中心原子未充满壳层电子的 Hamilton 算符增加了配位静电势 $E_p$ 的贡献

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + E_p,\qquad \hat{H}\psi = E\psi \tag{7-5}$$

$\hat{H}$与所属点群 $G\{R_i, i = 1,2,\cdots,N\}$的对称操作有交换关系

$$R_i\hat{H} = \hat{H}R_i \tag{7-6}$$

在一定的近似等级下，原子轨道仍描述配合物中心原子的电子状态；但根据§4.6 中的群原理，这些原子轨道必须组合成群 $G$ 的不可约表示基函数，方能代表近似波函数。

让我们以属于 $O_h$ 群的 $ML_6$ 为例，讨论简并原子轨道组的群表示归属。表 4.4 曾列出 $O_h$ 的生成群元素，它的 48 个对称操作分为 10 类。根据第四章定理 1 及 2，$O_h$ 群有 10 个不可约表示，它们的维数满足下列关系

$$1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 48$$

即有 4 个一维、2 个二维和 4 个三维不可约表示，特征标表见表 7.1，其中左上角 5×5 方块（虚线矩形块）给出子群 $O$——八面体旋转群的特征标表。

**表 7.1 $O_h$ 群的特征标表**

| | $I$ | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_2(C_4^2)$ | $i$ | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_{2g}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| $E_g$ | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | -1 | 2 | 0 | $z^2, x^2-y^2$ |
| $T_{1g}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | |
| $T_{2g}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | -1 | $xy, yz, zx$ |
| $A_{1u}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| $A_{2u}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| $E_u$ | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 | 0 | 1 | -2 | 0 | |
| $T_{1u}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | -1 | 0 | 1 | 1 | $x, y, z$ |
| $T_{2u}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 | |

$O_h$ 群的不可约表示的维数$\leqslant 3$。相应于量子数 $l$,简并原子态有 $2l+1$ 个分量函数,提供了一个 $2l+1$ 维表示,故除 $l\leqslant 1$ 外,必是可约表示。为了约化为不可约表示,需计算各类对称操作的特征标,然后由(4-40)式确定每一不可约表示出现的次数。已知原子轨道的奇偶性与量子数 $l$ 有关,$l$ 取奇数时为 u 类,取偶数时为 g 类。例如,$p$ 轨道在反演操作下改变符号,属于 u 类;$d$ 轨道则经反演后不变,为 g 类。因此,特征标计算仅需局限于子群 $O$。

虽然,原子轨道函数包含径向、角度及自旋部分

$$\psi(r,\theta,\varphi;\sigma)=R(r)H(\theta)\Phi(\varphi)S(\sigma) \tag{7-7}$$

但若将旋转轴选为 $z$ 轴时,对称操作仅使 $\varphi$ 改变。已知 $l$ 一定时,$2l+1$ 个分量函数为

$$\Phi(\varphi)=\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\quad(m=-l,\cdots,l) \tag{7-8}$$

令 $R$ 代表转动 $\alpha$ 角的对称操作,使 $\varphi\to\varphi+\alpha$,则

$$R\Phi_m(\varphi)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha}\Phi_m(\varphi) \tag{7-9}$$

表明基函数组(7-8)式提供 $2l+1$ 维对角表示矩阵,对角元之和为

$$\chi_l(\alpha)=\sum_{m=-l}^{l}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha}=\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha/\sin\frac{\alpha}{2} \tag{7-10}$$

由此可计算各类旋转操作的特征标。对一个 $n$ 重轴的旋转操作,$\alpha=2\pi/n$;$n=2,3,4$,且 $l=2$ 时,分别有

$$\chi(C_2)=\sin\frac{5\pi}{2}/\sin\frac{\pi}{2}=1$$

$$\chi(C_3)=\sin\frac{5\pi}{3}/\sin\frac{\pi}{3}=-1$$

$$\chi(C_4)=\sin\frac{5\pi}{4}/\sin\frac{\pi}{4}=-1$$

根据(4-40)式,由表 7.1 及以上特征标值,可计算由 $d$ 轨道构成的五维(可约)表示中,每一不可约表示出现的次数。由于 $d$ 轨函属于 g 类,故有

$$n_{E_g}=\frac{1}{24}[1\times5\times2+8\times(-1)(-1)$$
$$+6\times1\times0+6(-1)0+3\times1\times2]=1$$

$$n_{T_{2g}}=\frac{1}{24}[1\times5\times3+8\times(-1)0+6\times1\times1$$
$$+6(-1)(-1)+3\times1\times(-1)]=1$$

$$n_{A_{1g}}=n_{A_{2g}}=n_{T_{1g}}=0$$

即 $$\Gamma(d)=E_g+T_{2g}$$

也就是前一节指出的 $d_{z^2}$ 与 $d_{x^2-y^2}$ 属于 $E_g$;$d_{xy},d_{yz},d_{xz}$ 属于 $T_{2g}$,意味着 $O_h$ 配位场使自由原子(离子)的五重简并态($l=2$)劈裂为一个二重简并和一个三重简并态。

类似地,其他单电子态:$s(l=0)$,$p(l=1)$,$f(l=3)$等在正八面体场中的劈裂结果可按相同方式求出,列于表 7.2 中。

**表 7.2 正八面体配位场中单电子能态的分裂**

| 原子能态 | $l$ | $\chi(I)$ | $\chi(C_2)$ | $\chi(C_3)$ | $\chi(C_4)$ | $O_h$ 场中的能态 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $s$ | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | $A_{1g}$ |
| $p$ | 1 | 3 | −1 | 0 | 1 | $T_{1u}$ |
| $d$ | 2 | 5 | 1 | −1 | −1 | $E_g+T_{2g}$ |
| $f$ | 3 | 7 | −1 | 1 | −1 | $A_{2u}+T_{1u}+T_{2u}$ |
| $g$ | 4 | 9 | 1 | 0 | 1 | $A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$ |

## 7.2.2 谱项的分裂

过渡金属离子的电子组态由内层电子层与一个部分填充的 $d^n$ 壳层组成,内层电子的球形分布仅起“屏蔽”效应,不影响谱项,谱项由 $d^n$ 的偶合确定。仿照第二章的推导方法,可以给出各种 $d^n$ 组态离子(或原子)的谱项(表 7.3)。

这些谱项的角函数保持(7-8)式的形式,在正八面配体场中的分裂按 $L=0,1,2,\cdots$,由表 7.2 获得;但需说明的是,$d^n$ 组态诸谱项来自 $d$ 轨道的偶合(仅电子间相互作用),由于 $d$ 轨道属于 g(偶宇称)类,所衍生的谱项波函数也都属于 g 类。这说明即使对于谱项 P 及 F,在 $O_h$ 场中的分裂谱项也全为 g 类而无 u 类,即

$$\mathrm{P} = T_{1g}$$

$$\mathrm{F} = A_{2g} + T_{1g} + T_{2g} \qquad (7-11)$$

其中,自旋多重度未予标明。

表 7.3 $d^n$ 组态原子 $L$—$S$ 偶合谱项表

| $d^n$ | $^{2S+1}L$ |
|---|---|
| $d^1, d^9$ | $^2$D |
| $d^2, d^8$ | $^3$F, $^3$P; $^1$G, $^1$D, $^1$S |
| $d^3, d^7$ | $^4$F, $^4$P; $^2$H, $^2$G, $^2$F, $^2$D, $^2$D, $^2$P |
| $d^4, d^6$ | $^5$D; $^3$H, $^3$G, $^3$F, $^3$D, $^3$P; $^1$I, $^1$G, $^1$F, $^1$D, $^1$S; $^3$F, $^3$P; $^1$G, $^1$D, $^1$S |
| $d^5$ | $^6$S; $^4$G, $^4$D; $^2$I, $^2$G, $^2$F, $^2$D, $^2$S; $^4$F, $^4$P; $^2$H, $^2$G, $^2$F, $^2$D, $^2$P, $^2$D |

虽然通过群论分析可以确定原子谱项怎样分裂为正八面体场或其他点群对称场中的谱项,但不能得到能量的定量知识。在 $O_h$ 配位场环境中,谱项能量首先与参量 $\Delta = 10Dq$ 有关,通过计算(7-5)式的静电势 $E_p$ 可得到久期方程,由此解出谱项能量。这里只给出一些计算结果,它们对配合物可见区吸收光谱峰的指认有参考价值。图 7.6 绘出 $d^n$: $n=1,2,3$ 的基谱项 $^2$D, $^2$F, $^4$F 分裂为正八面体场谱项的能量与 $\Delta$ 的变化关系。全部 $d^n$ 组态基谱项在正八面体场中的分裂谱项及其能量收集于表 7.4 中。这种先考虑电子间相互偶合而产生原子谱项,然后再计及配位场的影响,获得分裂谱项的方法,称弱场方案。

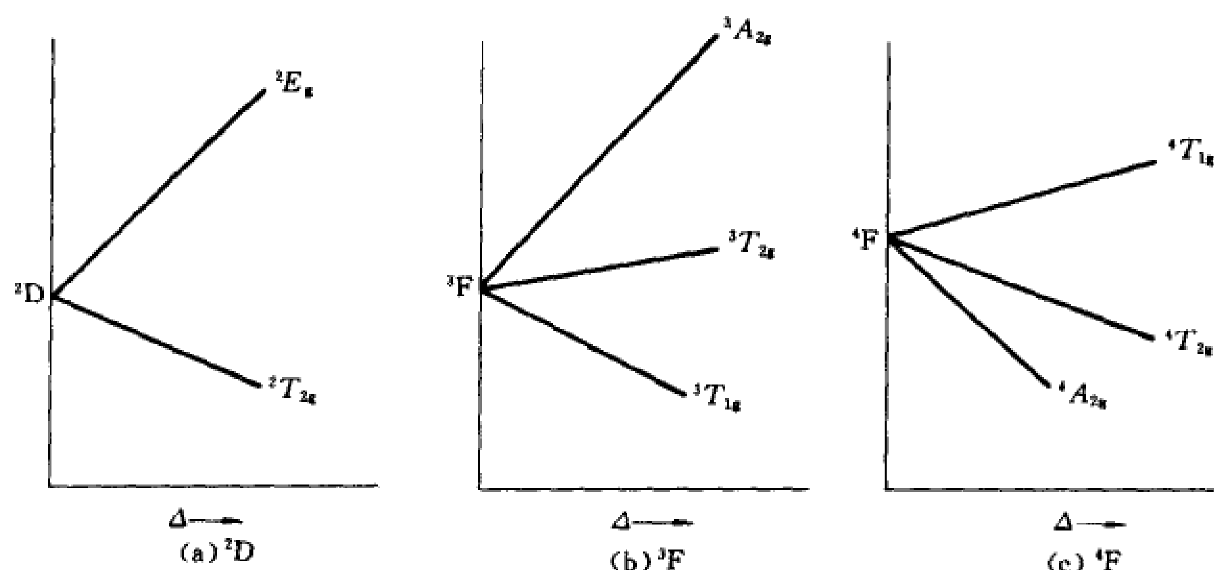



图 7.6 $d^1, d^2, d^3$ 基谱项在正八面体场中的分裂

**表 7.4 自由离子基态在正八面体场中衍生的谱项及能量**

（以 Δ 为单位）

| 自由离子 | $O_h$ 对称性场中的谱项能量 | |
|---|---|---|
| $^2$D | $d^1$: $^2T_{2g}(-\frac{2}{5})$, $^2E_g(\frac{3}{5})$ | $d^9$: $^2E_g(-\frac{3}{5})$, $^2T_{2g}(\frac{2}{5})$ |
| $^3$F | $d^2$: $^3T_{1g}(-\frac{3}{5})$, $^3T_{2g}(\frac{1}{5})$, $^3A_{2g}(\frac{6}{5})$ | $d^8$: $^3A_{2g}(-\frac{6}{5})$, $^3T_{2g}(-\frac{1}{5})$, $^3T_{1g}(\frac{3}{5})$ |
| $^4$F | $d^3$: $^4A_{2g}(-\frac{6}{5})$, $^4T_{2g}(-\frac{2}{5})$, $^4T_{1g}(\frac{3}{5})$ | $d^7$: $^4T_{2g}(-\frac{3}{5})$, $^4T_{2g}(\frac{2}{5})$, $^4A_{2g}(\frac{6}{5})$ |
| $^5$D | $d^4$: $^5E_g(-\frac{3}{5})$, $^5T_{2g}(\frac{2}{5})$ | $d^6$: $^5T_{2g}(-\frac{2}{5})$, $^5E_g(\frac{3}{5})$ |
| $^6$S | $d^5$: $^6A_{1g}(0)$ | |

### 7.2.3 强场方案

配位场中的多电子态——谱项，同样可通过按点群分类的轨道偶合及符合 Pauli 原理的要求来确定；它相当于先考虑配位场对能级的影响，然后再计及电子的相互作用，它不同于前述弱场方案，称为强场方案。已知正八面体($O_h$)场中，$d$ 轨道分裂为 $t_{2g}$ 与 $e_g$ 两组轨道(图 7.5)。若是 $d^2$ 离子，电子填充方式可区分为三种组态：$t_{2g}^2$, $t_{2g}^1e_g^1$ 及 $e_g^2$，分别代表两个电子占据 $t_{2g}$，一个电子占据 $t_{2g}$、另一个电子占据 $e_g$，以及两个电子同时占据 $e_g$ 轨道。像原子多电子态的角动量偶合一样，这三个组态经偶合，衍生出谱项 $^{2S+1}\Gamma$，$\Gamma$ 代表多电子态的空间部分，属于 $O_h$ 群的一个不可约表示。

首先应看到组态波函数所属的群表示是可约的。例如，因 $t_{2g}$ 是三度简并的，组态 $t_{2g}^2$ 应包含 9 个乘积轨函，由此提供了 $9\times9$ 矩阵表示。因表 7.1

所列 $O_h$ 群的不可约表示维数≤3,故必定是可约的。由乘积函数衍生的群表示称为直积表示,其特征标的计算遵循第三章定理 6,特征标和群约化结果列于表 7.5。

**表 7.5 直积表示 $t_{2g}^2, t_{2g}^1e_g^1$ 及 $e_g^2$ 的 $O$ 群特征标及约化**

| | $I$ | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_2(C_4^2)$ | 约化($\Gamma$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_{2g}^2$ | 9 | 0 | 1 | 1 | 1 | $A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$ |
| $t_{2g}^1e_g^1$ | 6 | 0 | 0 | 0 | −2 | $T_{1g}+T_{2g}$ |
| $e_g^2$ | 4 | 1 | 0 | 0 | 4 | $A_{1g}+A_{2g}+E_g$ |

双电子体系的自旋态只有两种:单态 $S=0, M_s=0$;三态 $S=1, M_s=1,0,-1$。它们对电子的交换分别满足对称(自旋波函数不变)及反对称(自旋波函数改变符号)性质,其函数形式可表示为单电子自旋函数 $\alpha,\beta$ 的乘积组合。

$$\text{单态}:\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

$$\text{三态}:\alpha(1)\alpha(2) \qquad M_s=1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)] \qquad M_s=0$$

$$\beta(1)\beta(2) \qquad M_s=-1 \qquad (7-12)$$

其中括号中的 1 与 2 标志两个电子的自旋坐标。

谱项波函数可由空间波函数与自旋态函数相乘生成,但必须满足交换 1,2 电子为反对称(泡利原理)的要求;这表明单态谱项$^1\Gamma$ 的空间部分必须是对称的,三态谱项$^3\Gamma$ 的空间部分必须是反对称的。让我们以符号 $\xi,\eta,\zeta$ 表示 $t_{2g}$的三个轨道,$\varepsilon,\theta$ 表示 $e_g$ 的两个轨道

$$\xi=d_{yz}=yz \qquad \varepsilon=d_{z^2}=2z^2-x^2-y^2$$

$$\eta=d_{xz}=xz \qquad \theta=d_{x^2-y^2}=x^2-y^2$$

$$\zeta=d_{xy}=xy \qquad (7-13)$$

组态 $t_{2g}^1e_g^1$ 乃是由两组不同的轨函乘积构成,对电子交换存在 6 个对称和 6 个反对称组合:前者与反对称自旋态结合为单态谱项$^1T_{1g}$,$^1T_{2g}$;后者与对称自旋态结合为三态谱项$^3T_{1g}$,$^3T_{2g}$。故组态 $t_{2g}^1e_g^1$ 衍生出四个谱项

$$t_{2g}^{1}e_{g}^{1} \longrightarrow {}^{1}T_{1g} + {}^{1}T_{2g} + {}^{3}T_{1g} + {}^{3}T_{2g} \qquad (7-14)$$

组态 $t_{2g}^{2}$由同一组轨函 $\xi,\eta,\zeta$ 衍生,包含 9 个乘积函数,其中三个为相同组分乘积

$$\xi(1)\xi(2), \qquad \eta(1)\eta(2), \qquad \zeta(1)\zeta(2) \qquad (7-15)$$

对电子 1 与 2 交换只可能是对称的,且属于不可约表示 $A_{1g}+E_{g}$,故与反对称自旋部分结合为单态谱项 ${}^{1}A_{1g}$与 ${}^{1}E_{g}$。其余六个相异组分乘积经过组合可得三个对称与三个反对称函数

$$K=\frac{1}{\sqrt{2}}[\eta(1)\zeta(2)+\eta(2)\zeta(1)] \quad X=\frac{1}{\sqrt{2}}[\eta(1)\zeta(2)-\eta(2)\zeta(1)]$$

$$M=\frac{1}{\sqrt{2}}[\zeta(1)\xi(2)+\zeta(2)\xi(1)] \quad Y=\frac{1}{\sqrt{2}}[\zeta(1)\xi(2)-\zeta(2)\xi(1)]$$

$$N=\frac{1}{\sqrt{2}}[\xi(1)\eta(2)+\xi(2)\eta(1)] \quad Z=\frac{1}{\sqrt{2}}[\xi(1)\eta(2)-\xi(2)\eta(1)]$$

$$(7-16)$$

分属 $T_{2g}$与 $T_{1g}$。若以对称操作 $C_4^z$ 检验它们,则由$(x,y,z)$的变换行为(见第四章)可推出$(yz,zx,xy)$的变换结果,即

$$C_4^z\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}$$

$$C_4^z\begin{bmatrix}\xi\\\eta\\\zeta\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\xi\\\eta\\\zeta\end{bmatrix} \qquad (7-17)$$

于是,通过简单运算,可得下列一组基函数的变换方式

$$C_4^zK=\frac{1}{\sqrt{2}}C_4^z[\eta(1)\zeta(2)+\eta(2)\zeta(1)]$$

$$=-\frac{1}{\sqrt{2}}[\xi(1)\zeta(2)+\xi(2)\zeta(1)]=(-1)M \qquad (7-18a)$$

$$C_4^zM=K, \quad C_4^zN=(-1)N$$

以及另一组基函数 $X, Y, Z$ 的变换行为

$$C_4^z X = Y, C_4^z Y = -X, C_4^z Z = Z \qquad (7-18b)$$

这两组基函数给出了 $C_4$ 的特征标分别等于 $-1$ 与 $1$，由表 7.1 可知属于 $T_{2g}$ 与 $T_{1g}$，从而谱项为 $^1T_{2g}$ 与 $^3T_{1g}$。于是有

$$t_{2g}^2 \to {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} \qquad (7-19)$$

相同推理可得组态 $e_g^2$ 的谱项为

$$e_g^2 \to {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g} \qquad (7-20)$$

全部谱项结果与 $d^2$ 弱场方案是相同的。

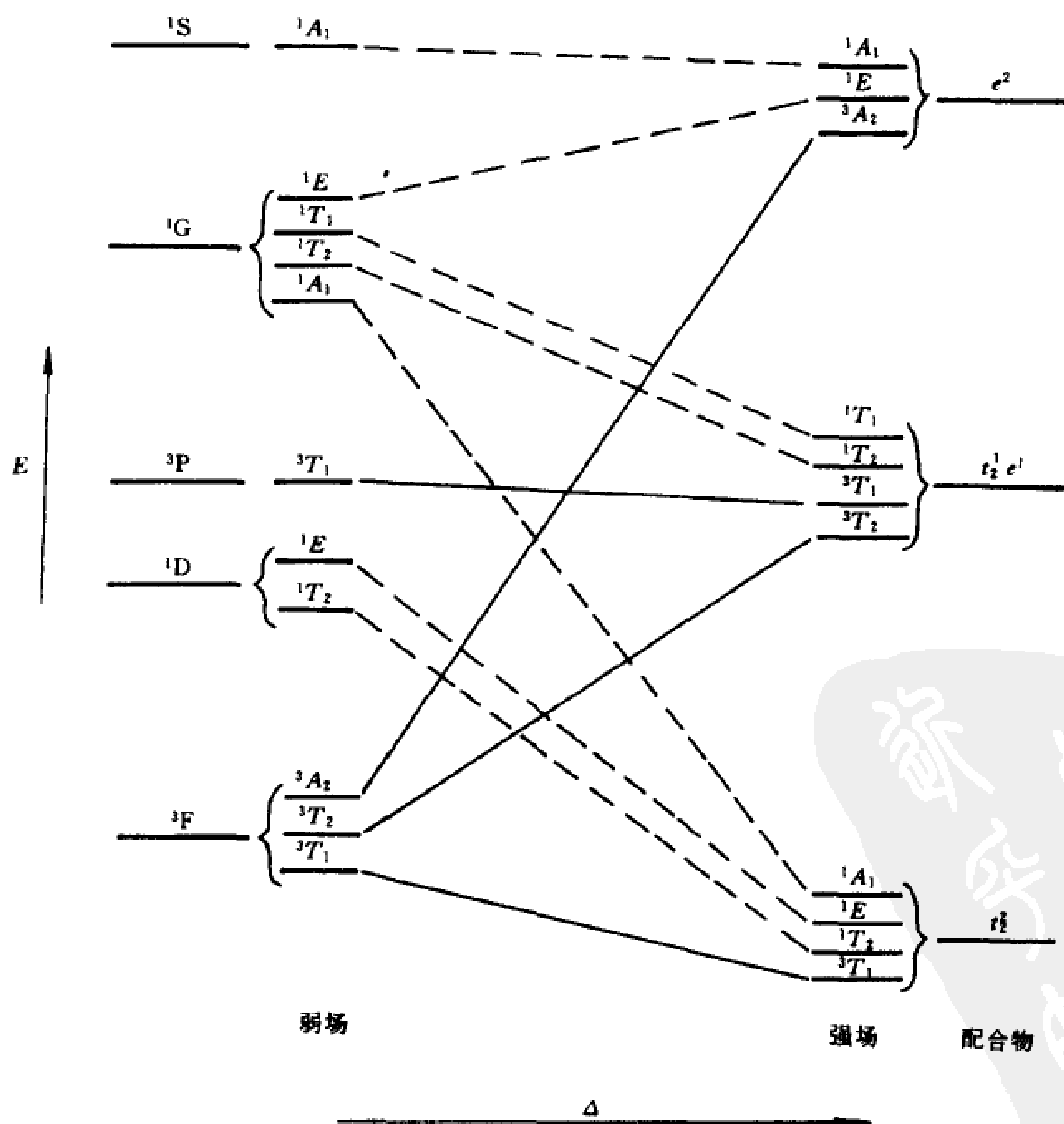



图 7.7 正八面配体场中 $d^2$ 离子的相关图(所有谱项的宇称均属 g 类)

### 7.2.4 相关图

作为极限,弱场方案提供配位场参数 $\Delta(10Dq)\approx 0$ 的谱项序列,而强场方案给出 $\Delta\gg 0$ 的谱项序列。两种谱项序列的关联遵守相关规则(见第三、四章):相同对称类谱项由下至上相联,且同类联线不能相交。图 7.7 绘出了相关图,其中左端为自由离子 $d^2$ 及弱场谱项,右端为强场组态及谱项。由左至右,代表配位场增大时,谱项能量序列的变化,由此可给出每一 $\Delta$ 的能谱次序。可以看出,除了保持基态为 $^3T_1$ 外,激发谱项的相对高低是与 $\Delta$ 有关的,表明对各种正八面体 $d^2$ 配合物,不可能按同一模式来指认光谱吸收峰。

## §7.3 光谱和磁性

### 7.3.1 吸收光谱

图 7.1 示意出过渡金属配合物典型的吸收光谱的形状,在 200～1000nm(50 000～10 000cm$^{-1}$)的波长范围中可以检测出各种强度的谱带。短波部分 $\lambda<400$nm(波数$>25\ 000$cm$^{-1}$)为强吸收谱带,$\lg\varepsilon=4\sim5$($\varepsilon$ 为消光系数);长波范围 $\lambda>400$nm 为弱谱带,$\lg\varepsilon=0\sim2$。前者一般地称作电荷迁移谱带(配体谱带),光的吸收归因于电子从中心离子迁移到配体,故仅当共价键 M—L 形成时才能产生。长波范围的弱谱带为中心离子的 $d\rightarrow d$ 谱带,来源于配位场中 $d^n$ 多电子谱项间的电子跃迁,适用于以弱场或强场方案指认与拟合。

在指认谱带时,除了要知道谱项序列外,还要依据选择定则,即由基态至激发态的电子跃迁仅当具有较强的跃迁概率时,才能被观测出。例如,已知与基态自旋多重度相同的激发态的跃迁,其概率要比基态自旋量子数不同的态的跃迁大数百倍,故前者称为自旋允许跃迁,后者则属自旋禁阻的。从而,长波范围的 $d\rightarrow d$ 谱带都必须是由自旋允许跃迁而产生的。其次,相同宇称态的跃迁如 g→g,原则上对正八面分子也是禁阻的,但分子内部运动却可导致 g→g 跃迁为允许,产生低强度的光吸收。

考察[$Ti(H_2O)_6$]$^{3+}$ 的溶液吸收光谱(图 7.8),按照前面的讨论(图 7.6(a)),出现在 20 100cm$^{-1}$的吸收峰可归结为 $Ti^{3+}$($d^1$)谱项$^2$D 在正八面配位场中分裂为$^2T_{2g}$,$^2E_g$ 后产生的$^2T_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ 跃迁,且 $\Delta=20\ 100$cm$^{-1}$。绝大多数三价钛配合物的可见吸收带位于 20 100cm$^{-1}$附近范围,一般呈现紫

色。随着配体的变化，观测的吸收峰位置也改变，由此确定的 Δ 值按增加次序排列为（以 $cm^{-1}$ 为单位）

$$Br^-(10\,500) < Cl^-(13\,000) < ROH(16\,800)$$
$$< H_2O(20\,100) < C_6H_5N(20\,340) < CN^-(22\,300) \quad (7-21)$$

它定性地衡量配位场的强弱。

让我们再来讨论八面体配合物离子 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 的光谱。图 7.7 告诉我们 $d^2$ 离子的基态是 $^3T_{1g}$，存在三种自旋允许的跃迁，即由 $^3T_{1g} \to {}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}, {}^3A_{2g}$。实验上在 18 000 及 26 000$cm^{-1}$ 附近观察到两个吸收谱带，如何指认？根据相关图 7.7，低能量谱带属于 $^3T_{1g} \to {}^3T_{2g}$；但高能量谱带在弱场作用下应指定为 $^3T_{1g} \to {}^3A_{2g}$，而在强场范围应属于 $^3T_{1g} \to {}^3T_{1g}$(P)。因当 Δ 值较大时，激发态 $^3T_{1g}$ 属于组态 $t_{2g}^1 e_g^1$，代表单个电子被激发；而 $^3A_{2g}$ 来自组态 $e_g^2$ 两个电子均被激发，应处于比 26 000$cm^{-1}$ 更高的能量范围。考虑到 $H_2O$ 作为配体，Δ 值约 20 000$cm^{-1}$，应根据相关图的右侧的能级图来解释 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 的吸收谱带，分别指认为 $^3T_{1g} \to {}^3T_{2g}$，$^3T_{1g} \to {}^3T_{1g}$(P)。表 7.6 收集了部分三价钒的八面体配合物的光谱数据，以及按 $d^2$ 谱项公式拟合出的 Δ 值。

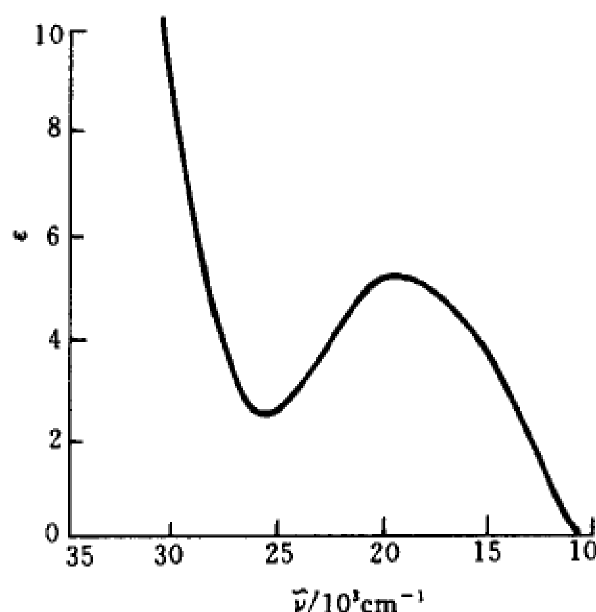



图 7.8 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 溶液的吸收光谱

表 7.6 $V^{3+}$ 八面体配合物的可见光谱及 Δ 值

| 配合物 | $^3T_{2g}$ | $^3T_{1g}$(P) | Δ/$cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $[V(H_2O)_6]^{3+}$ | 17 800 | 25 700 | 16 900 |
| $[V(CN)_6]^{3-}$ | 22 200 | 28 600 | 23 850 |
| $[VF_6]^{3-}$ | 14 800 | 23 000 | 16 100 |
| $[VCl_6]^{3-}$ | 11 000 | 18 020 | 12 000 |

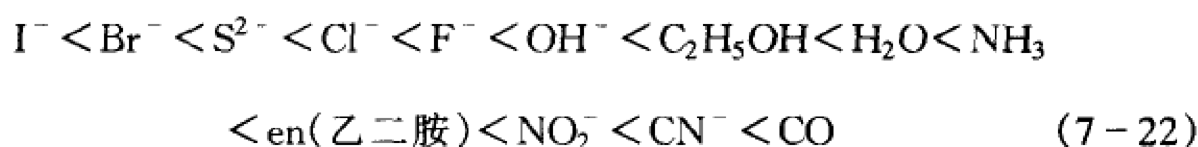
同理，对八面体 $d^3$ 配合物的光谱指认，可根据表 7.3，(7－11)式及图 7.6(c)进行，基态是 $^4A_{2g}$，三种可能的自旋允许跃迁是



$$^4A_{2g} \to {}^4T_{2g}, {}^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}, {}^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}(\mathrm{P})$$

### 7.3.2 光谱化学序列

配位场的强弱可按 $\Delta$ 值的增大排列成一个序列，而 $\Delta$ 值通常是由配合物光谱数据来拟合确定的，如(7－21)中的序列。当然，$\Delta$ 的精确值与中央金属离子有关，但形如(7－21)的光谱化学序列则几乎是普遍适用的。经过总结，最合适的序列是



$$I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < F^- < OH^- < C_2H_5OH < H_2O < NH_3 < \text{en(乙二胺)} < NO_2^- < CN^- < CO \quad (7-22)$$

这一序列若仅按配位原子排序，可简化为



$$I < Br < S < Cl < F < O < N < C \quad (7-23)$$

其次，$\Delta$ 值的变化与中心离子有关。对于配体相同的配合物，中心离子的核电荷越大(价态高)，$\Delta$ 值也越大。例如，$[V(H_2O)_6]^{3+}$ 的 $\Delta = 16\,900\mathrm{cm}^{-1}$，$[V(H_2O)_6]^{2+}$ 的 $\Delta = 12\,600\mathrm{cm}^{-1}$，而当中心离子属于第二或第三过渡族时，$\Delta$ 值也会较第一过渡族增加 30%～40%。

### 7.3.3 高自旋和低自旋

在无机化学中，人们习惯以有效磁矩 $\mu_{\mathrm{eff}}$ 代替磁化率 $\chi$ 来表征分子磁性。$\mu_{\mathrm{eff}}$ 与自旋量子数 $S$ 或未成对电子数 $n'$($S = n'/2$)存在着以下关系，磁矩单位为玻尔磁子($e\hbar/2mc$)。

$$\mu_{\mathrm{eff}} = [4S(S+1)]^{1/2} = [n'(n'+2)]^{1/2} \quad (7-24)$$

从而由 $\mu_{\mathrm{eff}}$ 的实验测量可确定配合物中自旋平行的电子数目。根据 Hund 规则，对于一组简并轨道的占据，电子应尽可能多地保持自旋相互平行(自旋相关)，使电子排斥作用能减小，从而分子的稳定性增加。然而，在八面体配合物中，五重简并的 $d$ 轨道已分裂为 $t_{2g}$(三重简并)和 $e_g$(二重简并)轨道组，当 $d$ 电子数 $n = 4～7$ 时，会出现高自旋与低自旋之分，由此来解释一些配合物的磁性是极其合宜的。

让我们从 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 开始。按照 Hund 规则，当两个 $d$ 电子填充在 $t_{2g}$ 的两个不同轨道中，自旋平行，$n' = 2$，故有 $\mu_{\mathrm{eff}} = 2\sqrt{2}$；同理，对 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 有 $n' = 3$，分别占据 $t_{2g}$ 的三个轨道，$\mu_{\mathrm{eff}} = \sqrt{15}$。$\mu_{\mathrm{eff}}$ 理论值与实

验值很符合(见表 7.7)。但对 $d^4$ 离子如 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$,第四个电子可以占据 $e_g$ 轨道,$n'=4$,为高自旋;也可以成对地填入 $t_{2g}$的一个轨道,$n'=2$,成为低自旋。对 $d^5 \sim d^7$ 也是如此。表 7.7 给出了高自旋与低自旋的电子排布及相应的磁矩。

**表 7.7 八面体配合物的自旋与磁矩**

| d 电子数 | 高自旋 | | | | 低自旋 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | $t_{2g}$ | $e_g$ | $n'$ | $\mu_{eff}$ | $t_{2g}$ | $e_g$ | $n'$ | $\mu_{eff}$ |
| 1 | ↑ — — | — — | 1 | 1.73 | | | | |
| 2 | ↑ ↑ — | — — | 2 | 2.83 | | | | |
| 3 | ↑ ↑ ↑ | — — | 3 | 3.87 | | | | |
| 4 | ↑ ↑ ↑ | ↑ — | 4 | 4.90 | ↑↓ ↑ ↑ | — — | 2 | 2.83 |
| 5 | ↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ | 5 | 5.92 | ↑↓ ↑↓ ↑ | — — | 1 | 1.73 |
| 6 | ↑↓ ↑ ↑ | ↑ ↑ | 4 | 4.90 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ | — — | 0 | 0 |
| 7 | ↑↓ ↑↓ ↑ | ↑ ↑ | 3 | 3.87 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑ — | 1 | 1.73 |
| 8 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑ ↑ | 2 | 2.83 | | | | |
| 9 | ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑ | 1 | 1.73 | | | | |

对于 $d^4 \sim d^7$ 配合物,究竟是高自旋还是低自旋稳定,可通过总能量作出判断。在计算总能量时,既要考虑到 $e_g$ 比 $t_{2g}$高出 $\Delta$,又要计及电子间的排斥能。每一对电子不论自旋相同与否,均存在库仑排斥作用,而交换作用能则仅存在于自旋平行的电子对中,若忽略不同轨道的差别,以 $J, K$ 统一代表电子间的库仑积分和交换积分(参看第二章),进行简化处理,可直接写出高自旋及低自旋态的能量表示式,进行比较。例如,就 $d^4$ 配合物而言,高自旋组态 $t_{2g}^3e_g^1$ 中电子全部平行。总的轨道能量与电子排斥能量为

$$E(t_{2g}^3e_g^1)=4E_0+3\left(-\frac{2}{5}\Delta\right)+\left(\frac{3}{5}\Delta\right)+6J-6K$$

$$=4E_0-\frac{3}{5}\Delta+6J-6K$$

低自旋组态 $t_{2g}^4$中,有三个电子自旋向上,一个自旋向下。这时电子排斥能应为 $6J-3K$,轨道能量为 $4\left(E_0-\frac{2}{5}\Delta\right)$,故总能量为

$$E(t_{2g}^4)=4E_0-\frac{8}{5}\Delta+6J-3K$$

两者能量差则等于

$$E(t_{2g}^3e_g^1)-E(t_{2g}^4)=\Delta-3K$$

表 7.8 列出了完整的能量表示式及高自旋能量减去低自旋能量的差值 $\delta$。由此知道对于 $d^4$ 与 $d^5$ 八面体配合物,当 $\Delta<3K$ 时,高自旋比低自旋稳定;反之,若 $\Delta>3K$ 则低自旋比高自旋稳定。对于 $d^6$ 与 $d^7$,结论相似,但高低自旋配合物相对稳定性的转变点是 $\Delta=2K$。

**表 7.8 $d^4 \sim d^7$ 高自旋及低自旋八面体配合物的能量及差值**

| $d$ 电子数 | 高自旋(弱场) | 低自旋(强场) | $\delta$ |
|---|---|---|---|
| 4 | $\Delta+6J-6K$ | $6J-3K$ | $\Delta-3K$ |
| 5 | $2\Delta+10J-10K$ | $10J-4K$ | $2(\Delta-3K)$ |
| 6 | $2\Delta+15J-10K$ | $15J-6K$ | $2(\Delta-2K)$ |
| 7 | $2\Delta+21J-11K$ | $\Delta+21J-9K$ | $\Delta-2K$ |

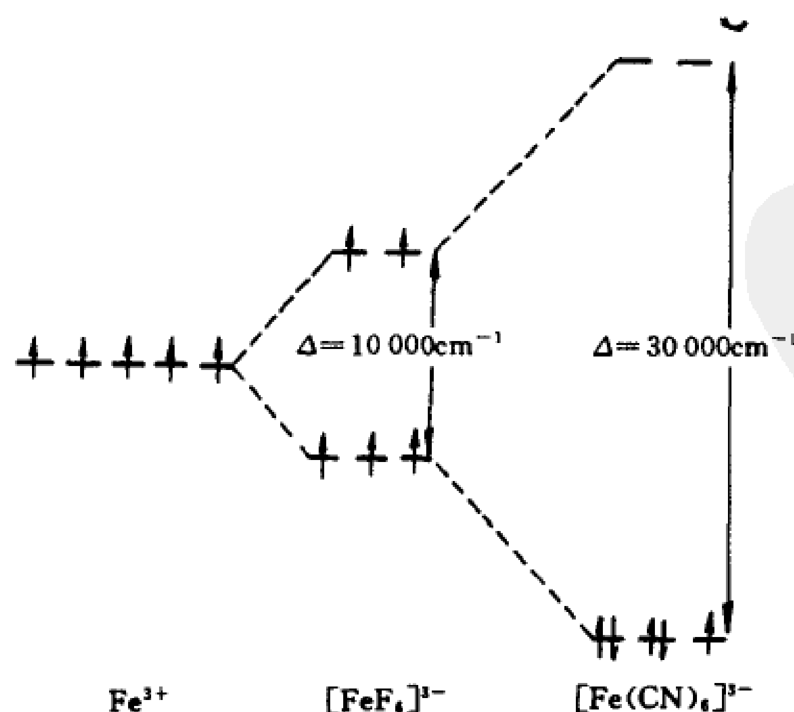



图 7.9 高自旋与低自旋配合物中的 $\Delta$

把交换积分 $K$ 近似看作不变,以上讨论意味着强场($\Delta$ 大)产生低自旋配合物,弱场($\Delta$ 小)则衍生出高自旋配合物。作为一个实例,图 7.9 展示三价铁离子在两种不同的八面体配合物中的 $d$ 能级分裂。氟化物的 $\Delta$ 小,所以是高自旋配合物;氰化物的 $\Delta$ 大,是低自旋配合物。

高自旋与低自旋相对稳定性的转变条件 $\Delta=3K$ 与 $\Delta=2K$ 的差别,意味着 $d^6$,$d^7$ 八面体配合物较之 $d^4$,$d^5$ 同类配合物更易于呈低自旋;例如,已知$[Co(NH_3)_6]^{3+}$是低自旋配合物,而$[Fe(NH_3)_6]^{3+}$,$[Mn(NH_3)_6]^{2+}$及$[Cr(NH_3)_6]^{2+}$是高自旋配合物。对于 $Co^{3+}$ 的其他配位化合物,除$[CoF_5]^{3-}$外,$[Co(H_2O)_6]^{3+}$,$[Co(en)_3]^{3+}$也是低自旋,而$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$,$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$,$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$则是高自旋。与 $Co^{3+}$ 相似,$Rh^{3+}$ 与 $Ir^{3+}$ 的八面体配合物也主要以低自旋的形式存在,表现出反磁性。

## §7.4 立体化学

### 7.4.1 低配位配合物

讨论过八面体配合物结构与光谱磁性后,本节再简单地提及低配位配合物。对于五配位过渡金属配合物,大部分是混合配体型的,如 $VCl_3[N(CH_3)_3]_2$,属 $C_{3v}$ 或 $D_{3h}$ 点群(双三角锥),$[Ni(CN)_5]^{3-}$ 属 $C_{4v}$ 点群(四方锥)。$d$ 轨道分裂的模式如下(图 7.10)。

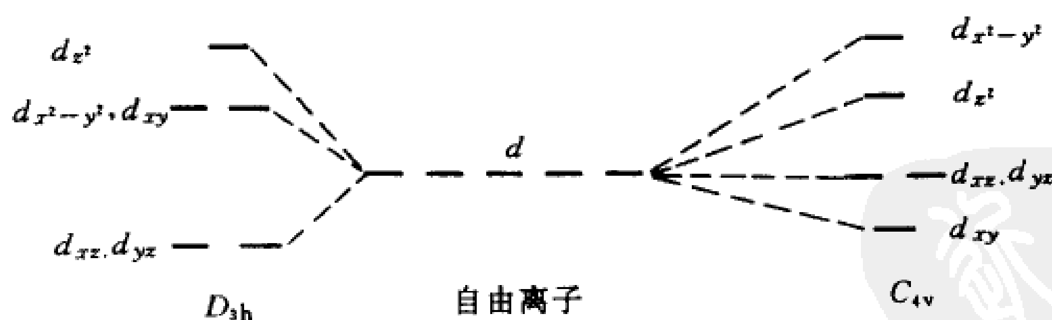



图 7.10 $d$ 轨道在双三角锥($D_{3h}$)及四方锥($C_{4v}$)配位场中的分裂

由于 $V^{3+}$ 属于 $d^2$ 组态,由此可肯定 $VCl_3[N(CH_3)_3]_2$ 是高自旋类型,基态为三重态($S=1, n'=2$)。

我们再来讨论$[Ni(CN)_5]^{3-}$。按照 $CN^-$ 是强配体以及图 7.10 的能级模式,它应该是低自旋类型;已对$[Ni(CN)_5]^{3-}$的晶体进行了磁矩测量,证实了它的反磁性。$[Ni(CN)_5]^{3-}$ 的稳定性表现为其可与大的阳离子如 $K^+$

共存成盐,但它的立体构型与共存阳离子的本性有关。例如,在$[Cr(H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2)_3][Ni(CN)_5]\cdot 2H_2O$晶体中,$[Ni(CN)_5]^{3-}$呈四方锥;而在$[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]\cdot 1\frac{1}{2}H_2O$晶体中,四方锥和双三角锥构型同时并存(图 7.11)。

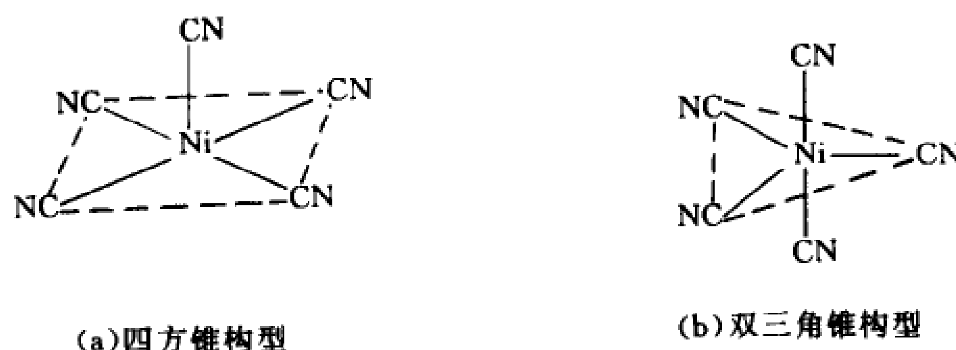



图 7.11 $[Ni(CN)_5]^{3-}$的两种立体构型

由此说明五配位配合物的两种构型都是稳定的,呈现高自旋或低自旋并不受构型的制约。

四配位金属配合物的典型立体构型是平面四方型($D_{4h}$)和正四面体型($T_d$),前者的 $d$ 能级分裂示于图 7.3(b);而正四面体中能级分裂类似于正八面体,但三重简并轨道 $t_2(d_{xy},d_{yz},d_{xz})$的能量高于二重简并 $e(d_{x^2-y^2},d_{z^2})$的能量,其差值不及八面体 $\Delta$ 值的一半(见(7-4)式)。因此,正四面体构型的过渡金属($d^1\sim d^9$)配合物几乎无一不是高自旋的;同时因不存在反演对称性,选择定则不受宇称禁阻的限制,$d^n$ 光谱带强度大,配合物的颜色深。曾指出过大量二价 Ni,Pd,Pt 四配位配合物取四方构型,且都是低自旋的。在混合型配合物 $NiBr_2[P(C_2H_5)(C_6H_5)_2]_2$ 的晶体中,也同时存在四面体和平面四方两种构型。

### 7.4.2 Jahn-Teller 形变

Jahn 和 Teller 经过推理得到这样的结论:若非线型分子的电子态的轨函部分是简并的,则该分子必定发生畸变(降低对称性)以消除简并度,称 Jahn-Teller 定理。

对于八面体($O_h$)配合物,参考表 7.4 中所列弱场(高自旋)谱项的轨道部分,容易看出只有组态 $d^5$ 及 $d^8$ 的基谱项${}^6A_{1g}$,${}^3A_{2g}$是非简并的,因而可能稳定存在;其他组态的基谱项由于轨函部分发生简并,分子将畸变成低对称构型。可以在静电模型的基础上来理解这种效应。以$[TiCl_6]^{3-}$为例,单

电子将占据三重简并的 $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{zy})$ 轨道中的一个，例如 $d_{xy}$，对中心金属原子产生的电荷屏蔽作用在平面($xy$)内与沿四重轴($z$)方向互不相等，将导致 $O_h \to D_{4h}$ 畸变。同理，对八面体 $Cu^{2+}$($d^9$)配合物，二重简并 $e_g$ 中的 $d_{z^2}$ 或 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中仅有一个电子，电荷屏蔽的情况也是互不相同的，畸变有利于能量降低。

在图 7.5 中曾给出产生四方畸变的八面体的 $d$ 轨道分裂。当形变较小时，能级模式有如图 7.12 所示，它依据了能级分裂的重心不变原理，即

$$2\left(\mp\frac{\delta_1}{3}\right)+\left(\pm\frac{2\delta_1}{3}\right)=0,\quad \left(\mp\frac{\delta_2}{2}\right)+\left(\pm\frac{\delta_2}{2}\right)=0 \qquad (7-25)$$

以及 $\delta_2 > \delta_1$；其中 $\delta_1$ 及 $\delta_2$ 分别代表 $t_{2g}$ 与 $e_g$ 在四方场中的能量分裂大小，与 $\Delta$ 相比是较小的数值。(7-25)式中，上面的符号适用于拉长形变，下面适用于压扁形变。

可以推知，$d^1, d^2, d^9$ 和高自旋 $d^4, d^6, d^7$ 及低自旋 $d^4, d^5$ 的八面体配离子在 $O_h \to D_{4h}$ 形变中，能量将降低而趋于稳定化。例如 $[CuF_6]^{4-}$ 属于 $d^9$，根据图 7.12 知道，在 $O_h \to D_{4h}$ 形变中，基态 $^2E_g$ 能量降低为 $\delta_2/2$；事实上所有 $Cu^{2+}$ 的八面体离子都是拉长或压扁的 $D_{4h}$ 八面体构型，且多数属于

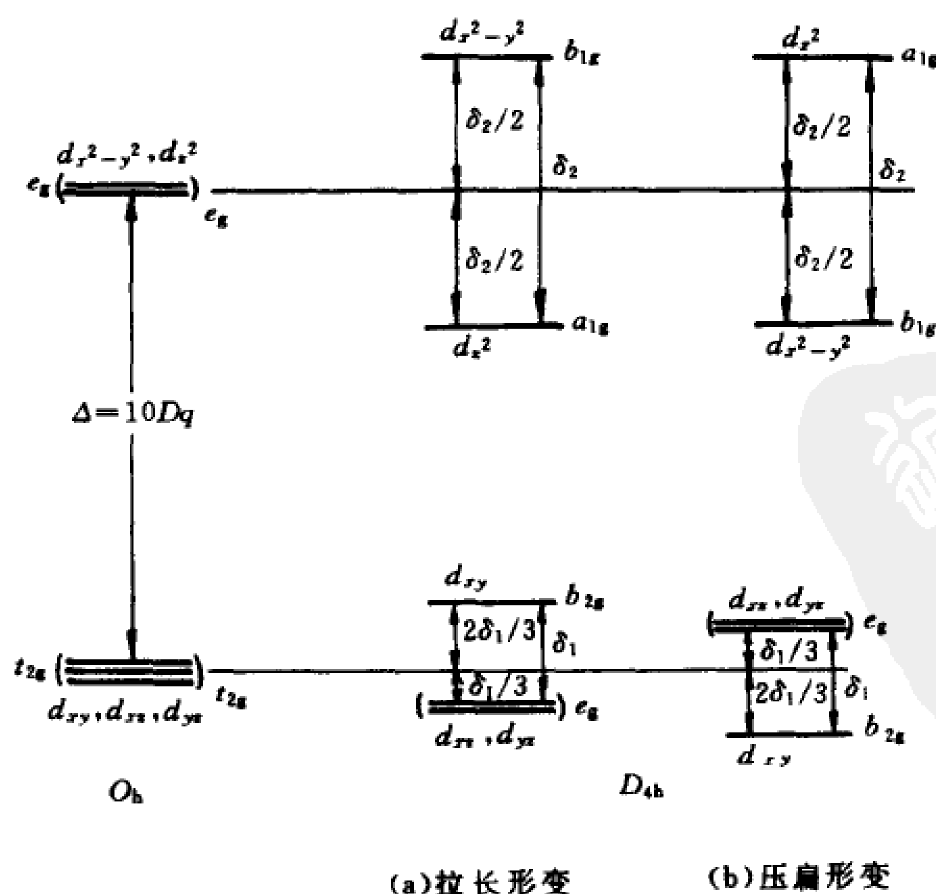



图 7.12 Jahn-Teller 形变中$[ML_6]^{d\pm}$的能级模式

拉长构型。同理,$[MnF_6]^{3-}$属于 $d^4$ 高自旋,基态是$^5E_g$,产生 $D_{4h}$拉长形变,能量也降低 $\delta_2/2$。对于低自旋 $Ni^{3+}$($d^7$)及 $Co^{2+}$ 八面体配合物,也观察到此类形变。

## §7.5 分子轨道理论

### 7.5.1 σ成键

迄今,我们是从配体所提供的静电场对 $d$ 层电子的微扰作用进行讨论的,这也等于说配合物的稳定性是来自配体与中心原子(离子)的静电吸引。由于 $d$ 电子属于配位离子的价层,其行为直接制约着分子的某些物理与化学性质,因而根据配位场(或晶体场)中电子态的分裂就能在一定程度上解释和理解配合物的一系列微观和宏观特性。但是,在许多情况下,配体与中心原子之间形成了共价键,像一些中性配合物实体如 $Fe(CO)_5$ 以及 $Fe(C_5H_5)_2$等的存在只能归结于共价键的形成。又如电荷转移光谱跃迁中,电子从中心原子转移至配体,只有当其间存在共价键时才能发生,这些现象就不能简单地用配位场中谱项分裂来解释。与多原子分子及共轭分子的讨论相类似,我们要涉及分子轨道的形成。

对于第一过渡系列金属原子,原子轨道壳层 $3d$,$4s$ 与 $4p$ 由于能量相接近应同时参与成键。可假设每一配体有一个沿金属—配位原子联线呈现轴对称的 σ 轨道,它与金属原子轨道组合为分子轨道。例如 $[FeF_6]^{3-}$ 中氟离子的 $2p\sigma$ 轨道,其对称轴沿 Fe—F 核联线;$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 中氨分子的孤对杂化轨道或 $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$ 中螯合配体乙二胺两端氮原子的孤对轨道也属于同一类 σ 轨道。图 7.13 中的坐标原点为中心

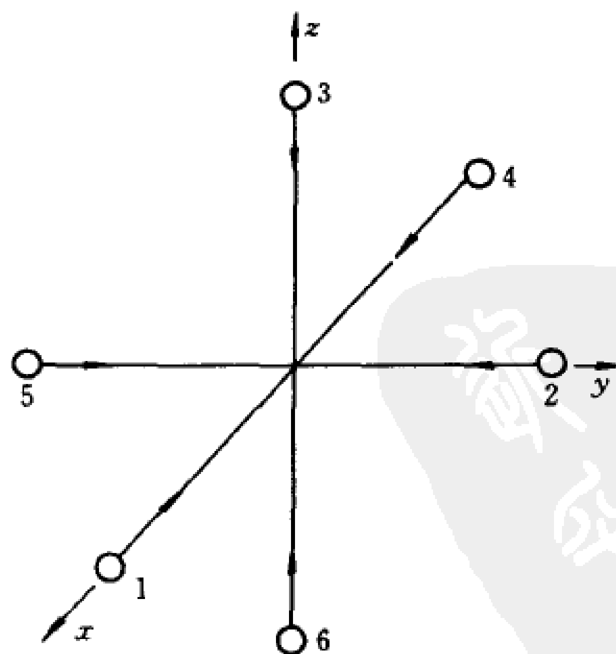



图 7.13 八面体配离子的坐标系及配体成键的 σ 轨道

金属原子，坐标轴上离中心等距离的 6 个点为配体，编号从 1 到 6，轴向箭头代表配体参与成键的 $\sigma$ 轨道。

**表 7.9  八面体配合物($O_h$)分子轨道的对称性分类**

| 中心原子轨道 | 配体群轨道 | 对称性 | 分子轨道 |
|---|---|---|---|
| $s$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ | $a_{1g}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)+\lambda s$ |
| $p_x$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_4)$ | | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_4)+\mu p_x$ |
| $p_y$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_5)$ | $t_{1u}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_5)+\mu p_y$ |
| $p_z$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3-\sigma_6)$ | | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3-\sigma_6)+\mu p_z$ |
| $d_{x^2-y^2}$ | $\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_4-\sigma_5)$ | $e_g$ | $\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_4-\sigma_5)+\nu d_{x^2-y^2}$ |
| $d_{z^2}$ | $\frac{1}{2\sqrt{3}}(-\sigma_1-\sigma_2+2\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5+2\sigma_6)$ | | $\frac{1}{2\sqrt{3}}(-\sigma_1-\sigma_2+2\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5+2\sigma_6)+\nu d_{z^2}$ |
| $d_{xy}$ | | | $d_{xy}$ |
| $d_{xz}$ | 无 | $t_{2g}$ | $d_{xz}$ |
| $d_{yz}$ | | | $d_{yz}$ |

已知中心原子的 9 个价轨道在八面体($O_h$)对称群中分为四类：$t_{2g}$ ($d_{xy}$，$d_{xz}$，$d_{yz}$)，$e_g$($d_{x^2-y^2}$，$d_{z^2}$)，$a_{1g}$($s$)，$t_{1u}$($p_x$，$p_y$，$p_z$)。6 个配体 $\sigma$ 轨道经过组合，可得三类群轨道：$a_{1g}$，$t_{1u}$，$e_g$，其步骤已在第四、五章中详述过。所得结果列于表 7.9，其中分子轨道中的组合系数 $\lambda$，$\mu$，$\nu$ 由变分法确定，正号为成键分子轨道，负号为反键分子轨道，图 7.14 给出了成键 $a_{1g}$，$e_g$ 及 $t_{1u}$的 $x$ 组分的轨道平面图形；能级序列示于图 7.15。由于配位原子的电负性大，且因杂化的影响，参与成键的孤对 $\sigma$ 轨道含有较多 $s$ 成分，能量低于中心原子轨道，因而成键分子轨道 $a_{1g}$，$t_{1u}$，$e_g$ 含有更多的配体 $\sigma$ 轨道成分，非键 $t_{2g}$及反键 $a_{1g}^*$，$t_{1u}^*$，$e_g^*$ 则以金属原子轨道为主要成分。

图 7.15 可用来讨论 $Ti^{3+}$ 的八面体配离子。在正常情形下，每个配体轨道 $\sigma_i$($i=1\sim6$)有两个电子，在配离子形成时，这 12 个电子填入成键分子轨道 $a_{1g}$，$e_g$，及 $t_{1u}$中，后者既有配体 $\sigma$ 成分，也有中心离子 $3d$，$4p$，$4s$ 轨道成分；于是，6 对孤对电子已经在一定程度上公有化了——共价键的形成，能量也就显著地降低了。同理，$e_g^*$ 是由中心离子 $d_{x^2-y^2}$，$d_{z^2}$轨道与配体 $\sigma$ 轨道组成，因而图 7.15 标出的 $\Delta$ 虽与图 7.5 中的 $\Delta(10Dq)$对应，但它代表

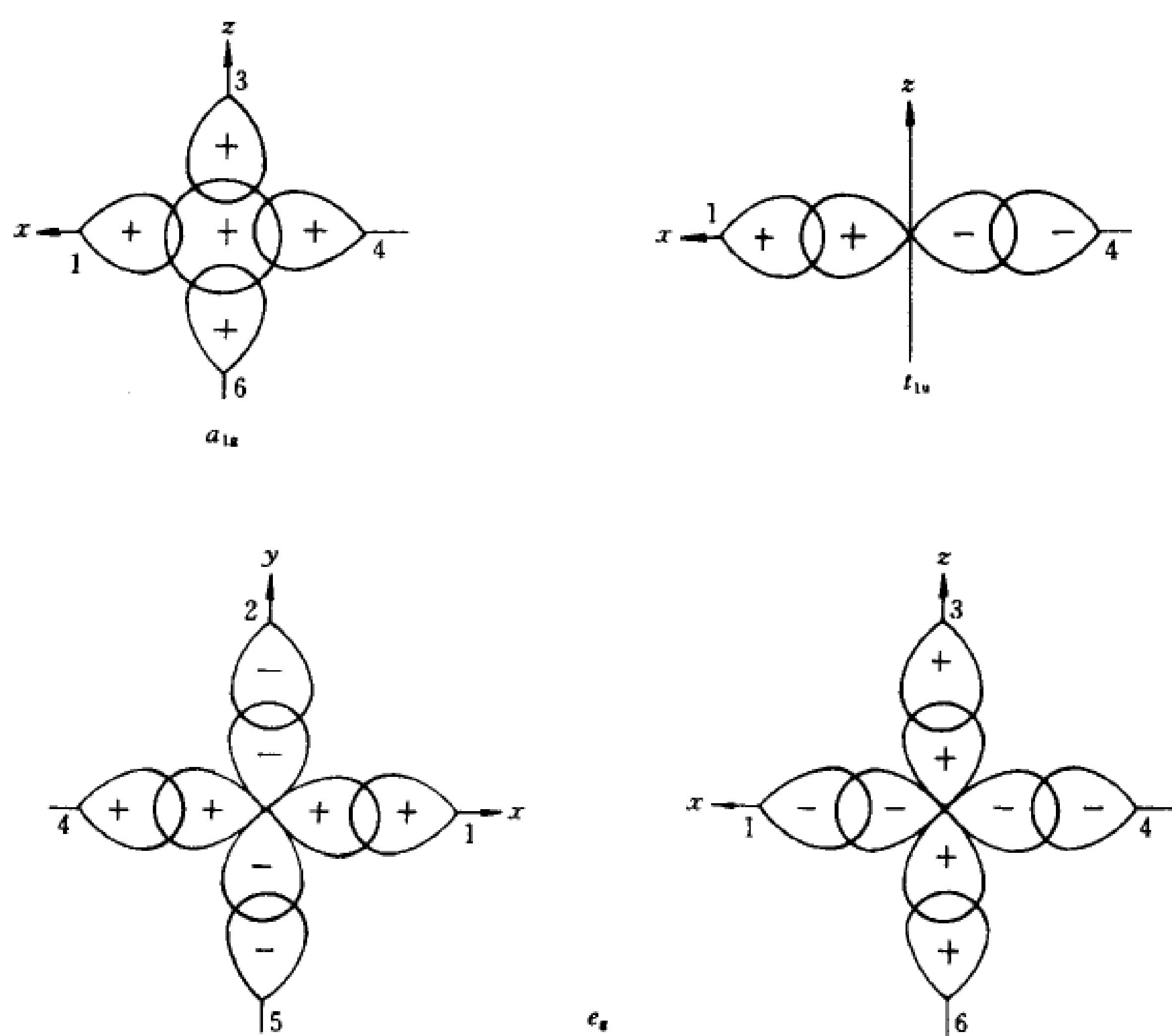



图 7.14 成键 $a_{1g}$, $e_g$, $t_{1u}(x)$ 轨道平面图

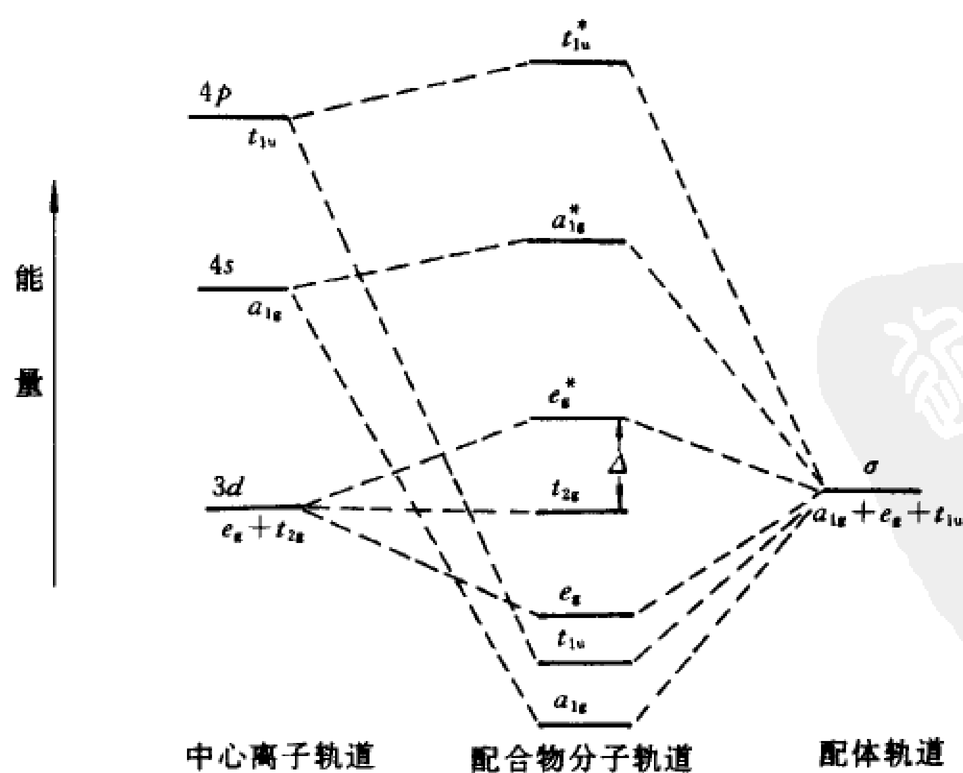



图 7.15 八面体配合物的分子轨道能级图

反键 $e_g^*$ 与非键 $t_{2g}$能量之差，其含义不相同了。在多电子($d^n$，$n>1$)情形下，还需根据谱项进行讨论。其次，在图 7.15 中出现了奇宇称态 u，它是解释电荷迁移光谱比 $d \to d$ 跃迁谱带的强度大 100～1000 倍的基础，当跃迁发生在不同的宇称状态(g↔u)之间，是允许的跃迁。

### 7.5.2 $d^2sp^3$ 杂化轨道

和甲烷分子中 C—H 键的定域图象相类似，配离子$[ML_6]^{2+}$的正八面体构型也可以用定域的 M—L 键描述。这 6 个等性键轨道由中心金属原子(离子)的杂化轨道 $h_i(i=1,2,\cdots,6)$与配体的轨道 $\sigma_i(i=1,2,\cdots,6)$组合而成

$$\Phi_i = h_i + c\sigma_i \qquad (i=1,2,\cdots,6) \tag{7-26}$$

而 $h_i(i=1,2,\cdots,6)$是通过将 $s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$这一组轨道变换为沿 M—L 联线轴对称的六个杂化原子轨道，此方法曾在第五章中详细论及。故根据表 7.9 配体群轨道中的组合系数，即可求得变换关系，写作矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \\ h_5 \\ h_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{bmatrix} \tag{7-27}$$

于是，(7－26)式所代表的 6 个能量相等的定域成键轨函($c>0$)代替了图 7.15中的 $a_{1g}, t_{1u}$与 $e_g$，6 个能量相等的定域反键轨函代替了反键分子轨道 $a_{1g}^*, t_{1u}^*, e_g^*$；而中心原子非键轨道 $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$则保持原样。

### 7.5.3 18电子规则

当共价作用很强时，$\Delta$ 很大($\Delta \gg K$)，配合物为低自旋；$t_{2g}$填满后具有闭壳层单态谱项$^1A_{1g}$，价电子数为18。这类配合物很稳定，故大量存在。已经指出过的 $d^6$ 八面体低自旋配离子$[Co(NH_3)_6]^{3+}$，$[Co(H_2O)_6]^{3+}$便可归入这一类型。羰基配合物 $Fe(CO)_5$，$Ni(CO)_4$，夹心化合物 $Fe(C_5H_5)_2$，$Cr(C_6H_6)_2$虽不是八面体($O_h$)对称构型，基态为低自旋，价电子数也是18。于是，作为一种经验归纳，价电子计数就成为分子稳定性的判据，被称为18电子规则。和主族化合物的八隅体规则相似，18电子赋予配合物的稳定性可理解为其中的过渡金属原子具备了惰性元素(Kr)的价层电子组态结构：$3d^{10}4s^24p^6$。

从杂化定域轨道出发，八面体低自旋配离子(或分子)含有6个定域M—L键轨道，容纳12个电子；另外，中心原子 $d_{xy}$，$d_{xy}$，$d_{yz}$($t_{2g}$)容纳6个电子，属于非键电子或孤对电子。参考图7.13，三对孤对电子对称分布于6个M—L键之间。同理，五配位低自旋配合物有四对孤对电子，四面体配合物有五对孤对电子。因而，也可以用孤对电子数的表述代替18电子计数，即从孤对电子数是否符合 $2(9-L)=18-2L$，作为低自旋配合物的稳定性判据，其中 $L$ 代表M—L键或配位数。18电子规则有不少例外，有名的如镍、钯、铂二价离子的低自旋四方配合物或离子：$[Ni(Pyr)_4]^{2+}$(Pyr指吡啶$C_5H_5N$)，$[Pd(NH_3)_4]^{2+}$，$Pt[P(CH_3)_3]_2Cl_2$等，价电子数均为16。其次，当有多中心键形成时，则不论八隅体或18电子规则均需另作讨论，将在下一章中论述之。

## §7.6 π键和配合物

### 7.6.1 π成键及图象

直到现在，我们只处理了中心原子和配体间的 $\sigma$ 成键。如图7.15所示，6个配体 $\sigma$ 轨道的能量水平在中心原子 $d$ 轨道之下。基于离子模型，它们各有两个电子，来自配体 $NH_3$，CO及 $CN^-$ 等的孤对电子。与中心原子成键后，这些电子为金属与配体所共有，结果是配体给予了中心原子电子，称为 $\sigma$ 给予。当CO或 $CN^-$ 作为配体时，存在着它们的反键 $\pi^*$ 轨道(未占有)与中心原子 $t_{2g}$($d_{xy}$，$d_{xz}$，$d_{yz}$)成键的可能性。图7.16绘出 $t_{2g}$中的一个

分量轨道与配体轨道的重叠模式。虽然这种作用很小,却使 $t_{2g}$轨道由非键变成了成键,能量降低,Δ 增大,配合物稳定性提高。图 7.17 给出了示意图。在这种 $d—\pi^*$ 成键中,$d$ 电子被公有化,使电子又从中心原子反馈到配体,称为 π 反馈,这是由 Dewar, Chatt, Dencanson 三位学者共同提出的。同时具备 σ 给予和 π 反馈两种成键作用且符合 18 电子规则的配合物,应有"额外"的稳定性。在这一理论启示下,化学家合成了大量以 CO, NO, $CN^-$ 为配体的配合物,并探索含 $O_2$ 及 $N_2$ 的金属配合物的合成。1965 年,化学家 Allen 获得第一个分子氮配合物$(NH_3)_5Ru(N_2)$。人们早意识到,惰性分子与金属配位时可以被活化,而转变为一系列有用的化合物,寻找其中的规律则是均相催化这一分支学科的主要研究内容。

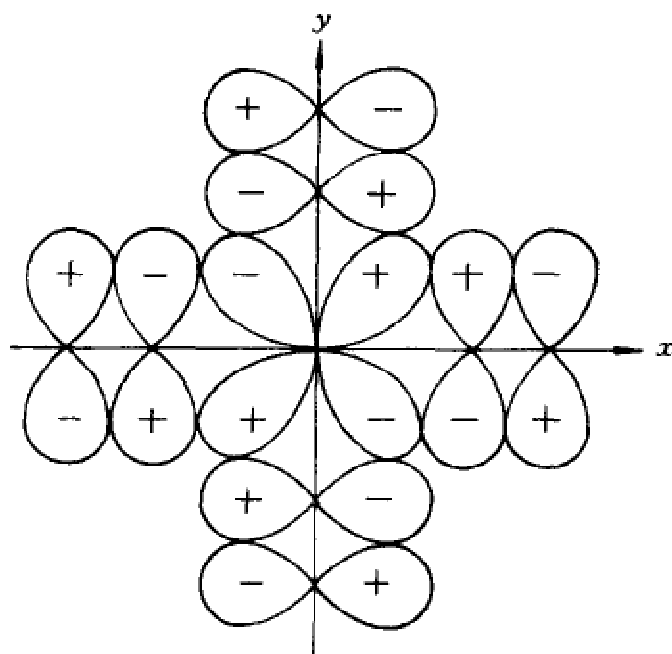



图 7.16 $d_{xy}$与配体反键 $\pi^*$ 轨道之间的成键作用

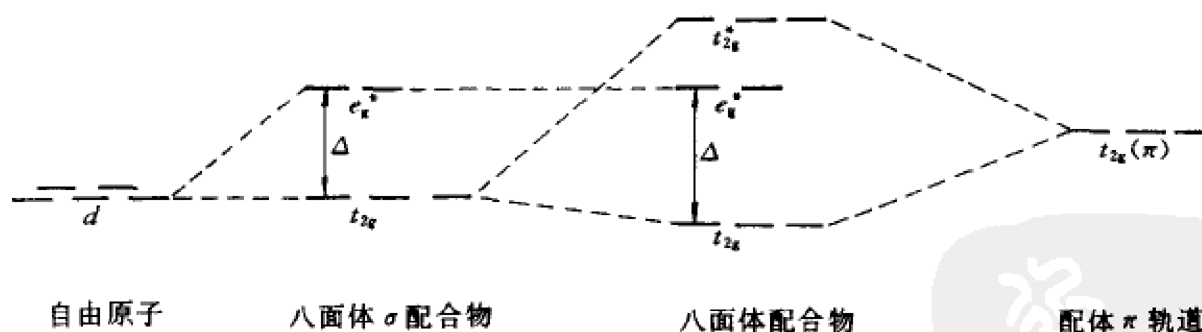



图 7.17 配体反键 $\pi^*$ 轨道与 $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$作用后的能级变化

### 7.6.2 π 配位体及配合物

Zeiss 盐 $PtCl_5(C_2H_2)$的早期发现,预示了共轭分子可通过 π 电子的给予代替一般配体的 σ 给予而与金属原子结合(图 7.18)。

近 30 年中,相继出现以丁二烯、苯醌及环戊二烯基为配体的金属配合物。例如(见图 7.19),二钴六羰基乙炔配合物(a)、三羰基丁二烯铁(b)、二

茂铁(c),以不稳定的环丁二烯为配体的配合物$(C_4H_4)NiCl_2$二聚体也被制备出来。其中,二茂铁在金属有机化合物中最具有代表性,下面将讨论它的成键作用。

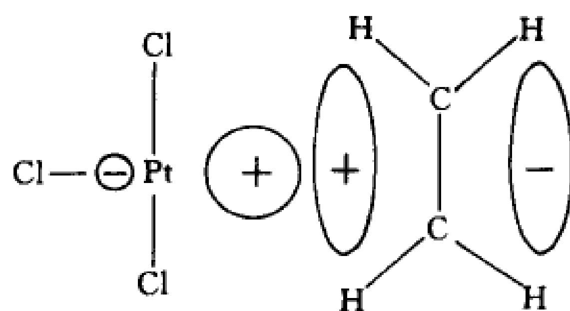



图 7.18 Pt 的空 σ 轨道与乙烯的成键 π 轨道之间的作用

二茂铁的结构经过多年的争议,已有了定论。在晶体中,两个$C_5H_5$环是反平行的,并且垂直于五重轴,Fe 原子位于五重轴上,与两环等距离。交错构象的二茂铁属于点群$D_{5d}$,存在一个五重旋转轴及与之垂直的五个二重旋转轴,以及反演中心。由于两个环戊二烯绕五重轴相对旋转的势垒很小,只有 4kJ/mol,故已发现自由分子中也存在着重叠构象(两个$C_5H_5$环平行),属于点群$D_{5h}$。这里只讨论交错型,坐标轴示于图 7.19(c),$z$ 轴与五重轴重合,$x$ 轴垂直于纸面与一个$C_5H_5$的 C—H 键平行,$y$ 轴按右手规则确定。

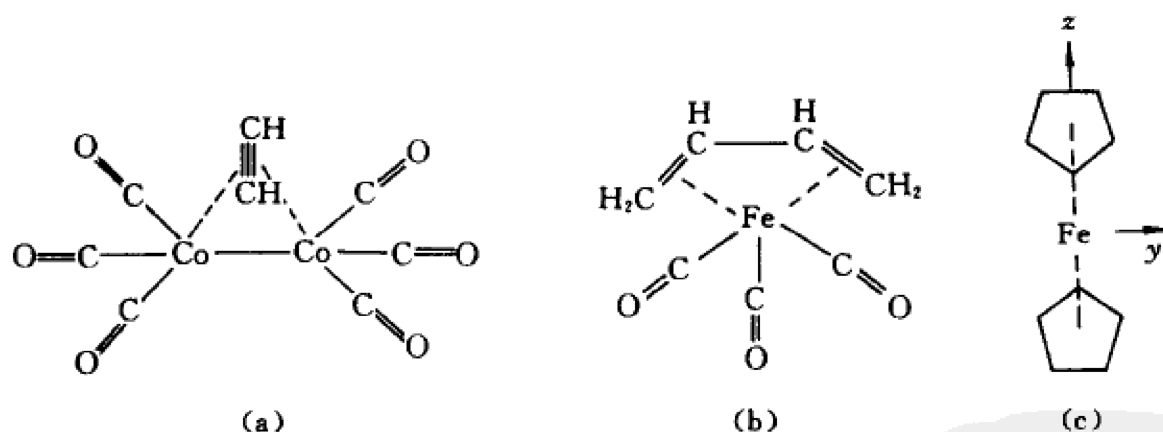



图 7.19 π 配合物

现在的问题是,要把$C_5H_5$的分子轨道与 Fe 的原子轨道重新组合,以获得二茂铁的分子轨道。其中,$C_5H_5$的反键简并轨道,因能量高($x=-1.618$),与 Fe 的作用甚小,故只需考虑能量低的三个分子轨道($x=2, 0.618$)与 Fe 的成键作用。图 7.20 给出了这三个 π 轨道的位相图形。在此也写出轨道的 LCAO 表达式(第六章习题 7)。

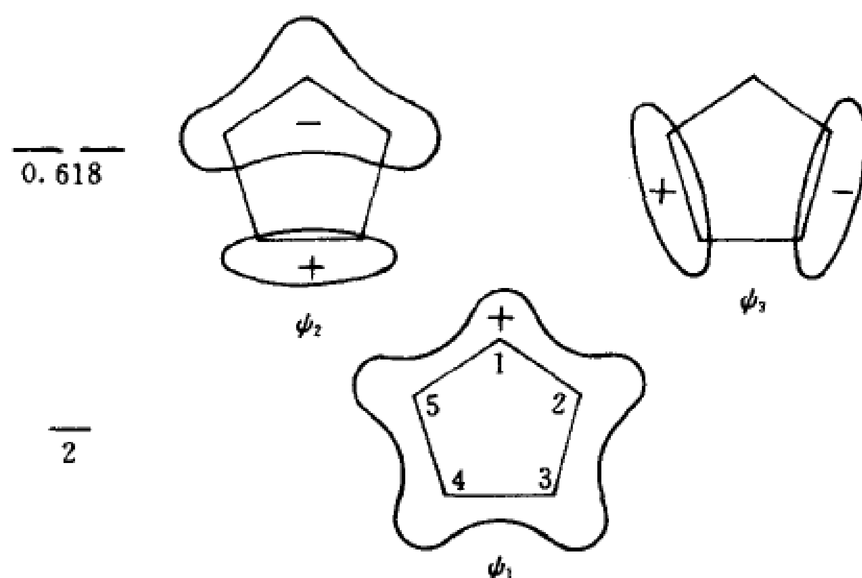



图 7.20 环戊二烯基的成键 π 轨道在分子平面一侧的位相

$$\psi_1 = 0.45(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5)$$

$$\psi_2 = -0.63\varphi_1 - 0.20\varphi_2 + 0.51\varphi_3 + 0.51\varphi_4 - 0.20\varphi_5$$

$$\psi_3 = -0.60\varphi_2 - 0.37\varphi_3 + 0.37\varphi_4 + 0.60\varphi_5$$

二茂铁中两个 $C_5H_5$ 的 π 轨道若分别以 $\psi_i$ 与 $\psi_i'$ 表示，虽然它们已按点群 $C_5$ 分类，但还需按 $D_{5d}$ 中的反演对称要求将它们组合成为 g 类：$\psi_i + \psi_i'$ 或 u 类：$\psi_i - \psi_i'$。与此同时，中心原子 $3d$，$4s$，$4p$ 共 9 个价原子轨道也需按点群 $D_{5d}$ 分类。总共 15 个价轨道分别属于一维表示 $a_{1g}$，$a_{2u}$，二维表示 $e_{1g}$，$e_{1u}$ 及 $e_{2g}$，具体如下

$a_{1g}$：$s, d_{z^2}, \psi_1 + \psi_1'$；　　　$a_{2u}$：$p_z, \psi_1 - \psi_1'$

$e_{1g}$：$d_{xz}, \psi_2 + \psi_2'$，　　　$e_{1u}$：$p_x, \psi_2 - \psi_2'$，

　　$d_{yz}, \psi_3 - \psi_3'$；　　　　$p_y, \psi_3 + \psi_3'$

$e_{2g}$：$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$

在形成分子轨道时，只有同样对称类别的轨道才能够相互组合。这意味着将有三个 $a_{1g}$ 分子轨道，其中成键、非键、反键轨道各一个；成键的 $a_{1g}$ 以 $C_5H_5$ 成分为主，非键与反键的 $a_{1g}$ 则以中心原子成分为主。同理，将有一个成键和一个反键的 $a_{2u}$ 分子轨道，两组二重简并的 $e_{1g}$ 及 $e_{1u}$ 成键分子轨道，以及一组二重简并的非键轨道 $e_{2g}$，图 7.21 绘出 $a_{1g}$ 和 $a_{2u}$ 成键轨道以及成键的 $e_{1g}$ 分子轨道的位相及重叠模式。能级序列示于图 7.22。由 $a_{1g}$ 到 $e_{2g}$

的分子轨道恰好容纳了两个 $C_5H_5$ 的 $\pi$ 电子及 Fe 的 $d^6s^2$ 电子，形成了 18 个电子的闭壳层。前面已述及满足 18 电子规则的过渡金属配合物是低自旋稳定化合物。的确，二茂铁呈反磁性，呈橙色晶体，很稳定，即使气化也不分解。

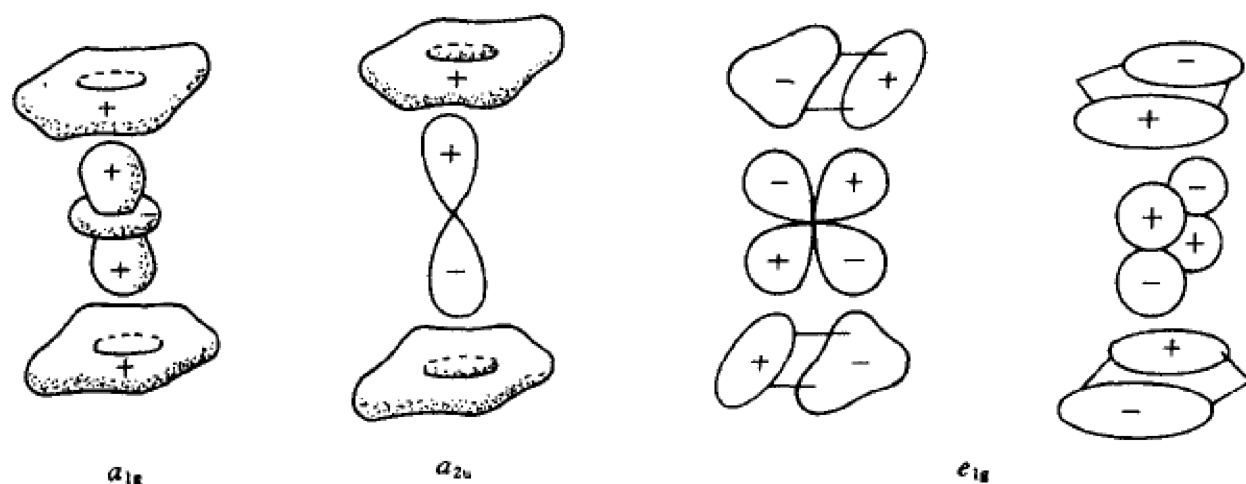



图 7.21 成键分子轨道 $a_{1g}$，$a_{2u}$及 $e_{1g}$

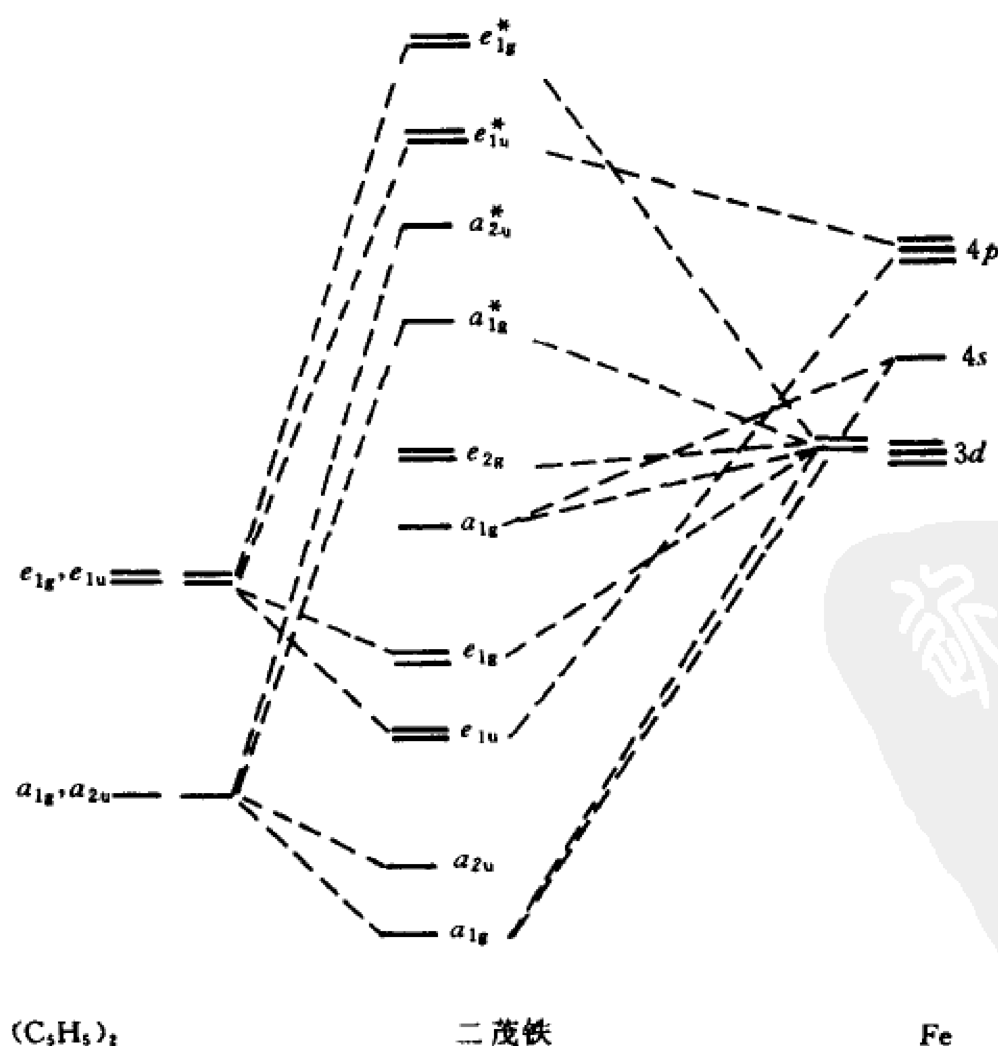



图 7.22 二茂铁分子的轨道能级序列

# 习 题

1. 对于四方配位场(7.1.1),当点电荷与中心的距离不等,但符合$|\pm x|<|\pm y|$时,则中心原子的$p$轨道和$d$轨道的能级图7.3(a)及(b)将发生什么变化?请根据你的直觉和简单分析作出最合理的判断,画出能级图。

2. 反式四配位配合物$t-MA_2B_2$,如$[PtCl_2Br_2]^{2-}$及$Pt(NH_3)_2Br_2$的几何对称性为$D_{2h}$,请以$[PtCl_2Br_2]^{2-}$为对象,给出其中的八个对称操作,并将中心原子的原子轨道:$\{s,p_x,p_y,p_z;d_{z^2},d_{x^2-y^2},d_{xy},d_{xz},d_{yz}\}$按$D_{2h}$不可约表示分类;若按$D_{2h}$的子群$D_2$分类,结果又如何?(提示:参考特征标表)

3. 顺式四配位配合物$c-MA_2B_2$也是平面构型,它属于什么点群?请将中心原子的9个价原子轨道按这一点群分类。

4. 请应用中心原子轨道为基的旋转操作的特征标公式(7-10)式,检验表7.2所列特征标数值是否正确无误;然后由(4-40)式求出各组原子轨函($l=0,1,2,3,4$)在$O_h$配位场的约化(分裂)结果。

5. 在四方配位场中,中心原子能级($l=0,1,2,3$)将按$D_{4h}$群的不可约表示类别约化(分裂)为

$$s=a_{1g} \qquad\qquad p=a_{2u}+e_u$$

$$d=a_{1g}+b_{1g}+b_{2g}+e_g \qquad f=b_{1u}+a_{2u}+b_{2u}+2e_u$$

请按子群$D_4$计算各类旋转操作的特征标,证明以上结果。
(提示:根据$D_{4h}$及$D_4$特征标表,仿照题4的计算处理)

6. 当八面场很强时,单电子态(轨函)需按$O_h$群不可约表示分类,请问组态$s^2$,$s^1p^1$及$p^2$应如何表示,相应的谱项是什么?

7. $[VCl_6]^{2-}$的光谱吸收位置在13 800cm$^{-1}$,$[VF_6]^{2-}$的吸收峰在20 120cm$^{-1}$,请根据配位场理论指认它们属于何种谱项之间的跃迁:$^{2S+1}\Gamma$(基态)$\longrightarrow$$^{2S+1}\Gamma$(激发态);并计算出相应的$\Delta$值。

8. 正八面体三价钒配离子在可见紫外区有两个吸收峰,数据收集如下(单位:cm$^{-1}$)

| | | |
|---|---|---|
| $[V(CN)_6]^{3-}$ | 22 200, | 28 600; |
| $[V(NCS)_6]^{3-}$ | 16 700, | 24 000; |
| $[VF_6]^{3-}$ | 14 800, | 23 000; |
| $[VCl_6]^{3-}$ | 11 000, | 18 020。 |

请根据弱场方案指认,求出$\Delta$,排出光谱化学序列;若采用强场方案,指认应作何种变动。

9. 请按弱场方案(表7.4和图7.6(c),指认下列光谱数据(单位:cm$^{-1}$),求出$\Delta$,排

出光谱化学序列。

$[V(H_2O)]^{2+}$ 12 350, 18 500; $[V(NCS)_6]^{4-}$ 15 500, 22 000; $[VCl_6]^{4-}$ 7 200, 12 000; $[V(NH_3)_6]^{2+}$ 14 800, 21 200; $[V(CN)_6]^{4-}$ 22 300, 27 700。

**10.** 请根据7.3.3的简单方法,求出 $d^5$ 八面体配合物的高自旋和低自旋的能量差。已知$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$是高自旋,你能否确定$[Fe(CN)_6]^{3-}$究竟是高自旋还是低自旋?

**11.** 请通过你的计算,检验表7.8的 $d^6$ 与 $d^7$ 八面体配合物的高自旋和低自旋能量及 $\delta$ 表示式。

**12.** 五配位配合物有两种稳定几何构型(图7.11(a)与(b)),请根据图7.10中 $D_{3h}$ 和 $C_{4v}$能级模式讨论 $d^6$ 离子为高自旋或低自旋的可能性。

**13.** 在八面体配离子的 Jahn-Teller 形变($O_h \to D_{4h}$)中,试简单地采用能级图7.12来分析预测,$[VCl_6]^{2-}$($d^1$),$[VCl_6]^{3-}$($d^2$)和$[CrCl_6]^{4-}$($d^4$)的形变模式:拉长还是压扁?

(提示:按图7.12(a)与(b)中的轨道能量计算总能量进行比较)

**14.** 按照分子轨道的观点,正八面体配离子的价电子数等于 $12+n$,$n$ 为 $d$ 电子数。试由能级图7.15给出$[VCl_6]^{2-}$,$[VCl_6]^{3-}$,$[CrCl_6]^{4-}$,$[Fe(CN)_6]^{3-}$,$[Co(NH_3)_6]^{3+}$,$[Co(CN)_6]^{2+}$,$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$的基组态。

**15.** 在正八面体配合物的能级序列(图7.15)中,$t_{2g}$是非键分子轨道,$e_g^*$ 也可近似看作非键($d_{z^2}$,$d_{x^2-y^2}$)分子轨道,因此,$t_{2g} \to e_g^*$ 的电子跃迁属于中心原子 $d \to d$ 跃迁,不会伴随 M,L 之间的电荷迁移;但下列跃迁:$t_{2g} \to a_{1g}^*$,$e_g^* \to t_{1u}^*$以及 $e_g \to t_{2g}$,$t_{1u} \to t_{2g}$将伴随电荷转移。请分别指出它们之中哪些属于 M→L 转移,哪一些属于 L→M 的转移。

**16.** 请列举出10个单核配合物满足18电子规则,再举出5个反例,它们均具有稳定的闭壳层组态,表现为反磁性。

**17.** 对于正四面体配合物 $ML_4$($TiCl_4$,$[NiCl_4]^{2-}$)等,请通过群轨道方法,造出能级图;指出与 $CH_4$ 的区别何在?

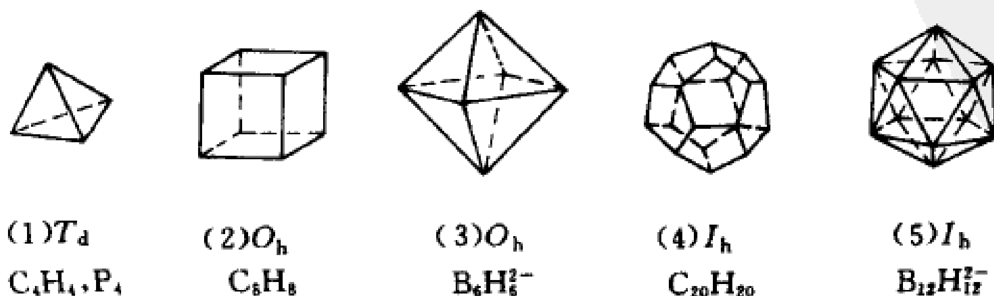


# 第八章　簇合物和团簇

我们熟悉的多原子分子，大部分是由一个中心原子（主族元素或过渡族元素）与一组外围原子或基团结合而成的，例如 $CH_4$，$NH_3$，$Fe(CO)_5$ 及 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 等。簇合物则是以三个以上原子的多面体或“笼”(cage)为核心，连接一组外围原子或配体而形成的。当核心原子属于主族（如硼、碳等）时，外围原子多数是氢、卤素原子及烷基（$CH_3$，$C_2H_5$ 等）等；当核心原子是过渡金属时，配体可以是 $\pi$ 接收体（如 CO，NO），也可以是 $\pi$ 给予体（Cl，OR，S）。配体的作用是使核上原子的价（反应能力）得到饱和，从而提高簇合物的稳定性及在有机溶剂中的溶解度。虽然本世纪初（1907 年）报道了分子式为 $Ta_6Cl_{14}\cdot 7H_2O$ 的化合物，但它的八面体笼状核构型直到 1950 年才为 X－射线结构测定所证实，其中 Ta—Ta 键长为 280pm，比较短。60 年代以后，四圆衍射仪的广泛应用，加速了簇合物的合成、结构及性质研究。至今，已确定结构的过渡金属簇合物的笼中原子数最大已达 44，分子式为 $[Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}H]^{5-}$[①]。

不连接任何外围原子或配体的原子簇，简称团簇，同样能稳定存在，如 $P_4$，$As_4$，$S_6$ 及 $Sn_4As_2$ 等。近年来，利用高温喷注技术及质谱分析，证实了碱金属、过渡金属及半导体元素均可能以众多形式的团簇存在，最著名的是 $C_{60}$，又称足球烯。

多面体作为几何的术语和对象，在远古时代即已受到人们的关注。五种正多面体是以古希腊哲学家柏拉图的名字而命名的——柏拉图多面体，包括四面体、立方体、八面体、十二面体和二十面体，示于下图中。



(1)$T_d$ $C_4H_4$，$P_4$　(2)$O_h$ $C_8H_8$　(3)$O_h$ $B_6H_6^{2-}$　(4)$I_h$ $C_{20}H_{20}$　(5)$I_h$ $B_{12}H_{12}^{2-}$

---

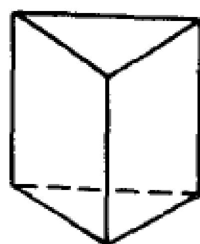
① 参看文献 Angew Chem, Int Ed Eng 1985, 24, 696

簇合物以正多面体或其他多面体为稳定构型,结构原因何在?量子力学应该可以逐一计算,作出回答;但对化学而言,更重要的是那些简单的结构规则,例如稳定簇合物的构型与价电子数的一般关系如何?虽然在第五章中介绍过三种方法:Walsh 相关图、定域键轨函和价电子对互斥理论,但针对缺电子的硼氢化合物,无论是定域键方法或分子轨道法,都需要有新的发展,借助简化处理去推理成键模式和价电子数规则。

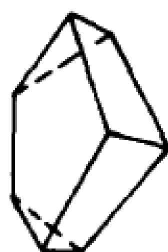
## §8.1 主族簇合物

### 8.1.1 多面体碳烷

分子式为 $C_nH_n$ 的多面体碳烷的合成研究在国际上方兴未艾,1983 年十二面体烷 $C_{20}H_{20}$合成成功,具有 $I_h$(二十面体群)的构型(4);更小的成员或烷基取代物 $C_nR_n$ 已经有报导的有 $C_4H_4$,为四面体烷;$C_6H_6$,具有三棱柱构型(6);$C_8H_8$ 则有两种异构体,分别为立方构型(3)及 $C_{2v}$构型(7)。



(6)$D_{3h}$
$C_6H_6$



(7)$C_{2v}$
$C_8H_8$



(8)$C_{2h}$
$S_6$,$Te_6$

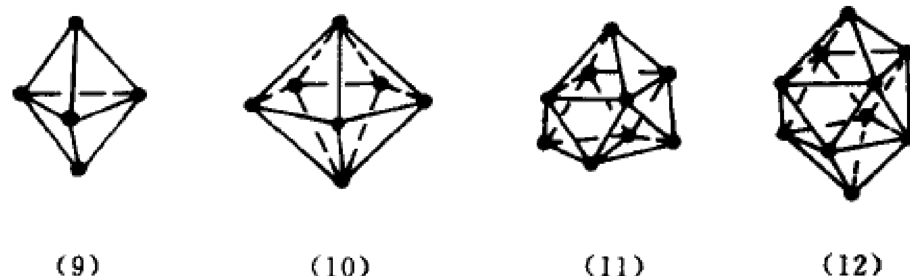
$C_nH_n$ 有 $5n$ 个价电子,碳笼上每一点(碳原子)都是三支化的,形成三个 C—C 键,另外还有一个笼外的 C—H 键,故总共为四价成键,符合定域双中心键模式或八隅体规则。于是,笼的每一条边代表一个定域键,含两个成键电子。这类多面体有 $3n/2$ 条边,外加 $n$ 个 C—H 键(或 C—R 键),总价电子数为 $2(3n/2)+n=5n$,与分子式给出的一致。另一方面,$C_nH_n$ 的成键轨道个数等于键数 $5n/2$,其中 $3n/2$ 个属于笼,$n$ 个属于 C—H。若以 $L$ 代表笼的边数,则成键轨道数又可表示为 $4n-L$。$4n-L$ 规则是八隅体规则的另一表述形式。

原则上,这种成键模式可推广于周期表第五主族诸元素的团簇。因 P(磷原子)与 C—H 等电子,$P_4$ 与 $C_4H_4$ 的构型相同,都是正四面体,P 的孤对电子相当于 C—H 键,仍符合 $5n$ 价电子数规则。进一步推广到第六主族元

素的团簇时，如 $S_6$，$Te_6$ 等，它们具有环构型(8)，环上每一点的支化度为 2，并有两对孤对电子，故团簇 $S_n$ 及 $Te_n$ 的价电子数应为 $2[(2n/2)+2n]=6n$；按 $4n-L$ 规则计算成键轨道数，因 $L=n$ 知其等于 $3n$，恰好是价电子数的一半，是稳定的闭壳层结构。

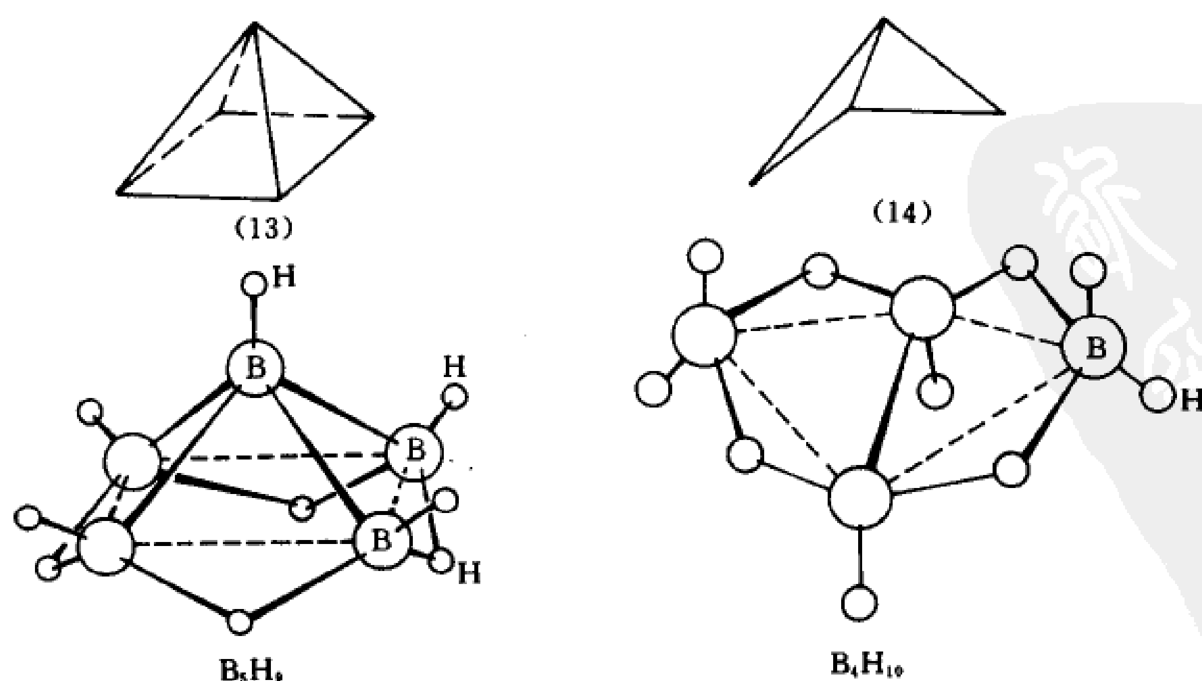
### 8.1.2 硼烷

硼烷指分子式为 $B_nH_n^{2-}$，$B_nH_{n+4}$ 及 $B_nH_{n+6}$ 等的同系物。封闭型硼烷 $B_nH_n^{2-}$ 中的笼为三角多面体，点的支化度超过 3，且随 $n$ 而增大。$B_6H_6^{2-}$ 与 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 分别具有正八面体及正二十面体笼状构型（构型 3 及 5），$B_5H_5^{2-}$ 为三角双锥构型(9)，$B_7H_7^{2-}$ 为五角双锥构型(10)，$B_9H_9^{2-}$ 为戴帽三棱柱构型(11)，$B_{10}H_{10}^{2-}$ 则是十六面体——双帽反式四方棱柱(12)。



(9) (10) (11) (12)

另两类同系物分别称为巢型和网型硼烷，它们的笼结构可看作由封闭型笼去掉一个及两个点而衍生的。于是，$B_5H_9$ 的四角锥构型(13)可看作是正八面体（构型 3）去掉一个点产生的。蝶式构型(14)则是 $B_4H_{10}$ 的硼原子"笼"。




(13) (14)

$B_5H_9$ $B_4H_{10}$

在这两类同系物中，一部分氢原子作为桥联原子，参与形成 BHB 键，其余则形成 B—H 键。

$B_nH_n^{2-}$ 有 $4n+2$ 个价电子，比碳烷 $C_nH_n$ 少 $n-2$ 个价电子。按定域双中心成键模式，在 $C_nH_n$ 的 $5n/2$ 个成键轨道中，C—H 键有 $n$ 个，笼部分为 $3n/2$ 个，若 B—H 键也是定域的，则硼烷的笼部分只有 $n+1$ 个成键轨道。从分子轨道的原理出发，当参与成键的原子轨道一定时，近邻原子对愈多（支化度愈大），成键轨道数愈少，形成稳定闭壳层结构所需成键电子数也相对地少。举一个例子进行比喻，$H_2$ 中的 H 原子的支化度等于 1，有一个成键轨道，基态中两原子共享一对成键电子，相当于每一原子平均享有一个电子，是典型的二中心定域键；但若考虑等边三角形的 $H_3$，原子支化度为 2，也只有一个成键轨道，这是因为它的简单分子轨道计算结果与环共轭烃 $C_3H_3$ 的 $\pi$ 轨道结果一样（参看第六章 6.1）。于是，闭壳层结构的 $H_3^+$ 中，三个原子共享有一对电子，平均每一原子的成键电子数减少为 2/3 个，是三中心键。这种高支化度导致成键电子数的减少，使每一个化学键的平均电子数小于 2，称为缺电子键，它是解释硼烷类簇合物成键模式的基础；由于三角多面体结构使其中每一点达到最大支化度，产生的成键分子轨道数量相对地少，能量偏低，从而使簇合物稳定。

## §8.2 三 中 心 键

如上所述，三中心键指分属于三个原子的原子轨道在位相匹配下生成一个成键和两个反键分子轨道，成键分子轨道为一对反平行电子填充，对于硼烷，三中心键有两种形式，其示意图如下

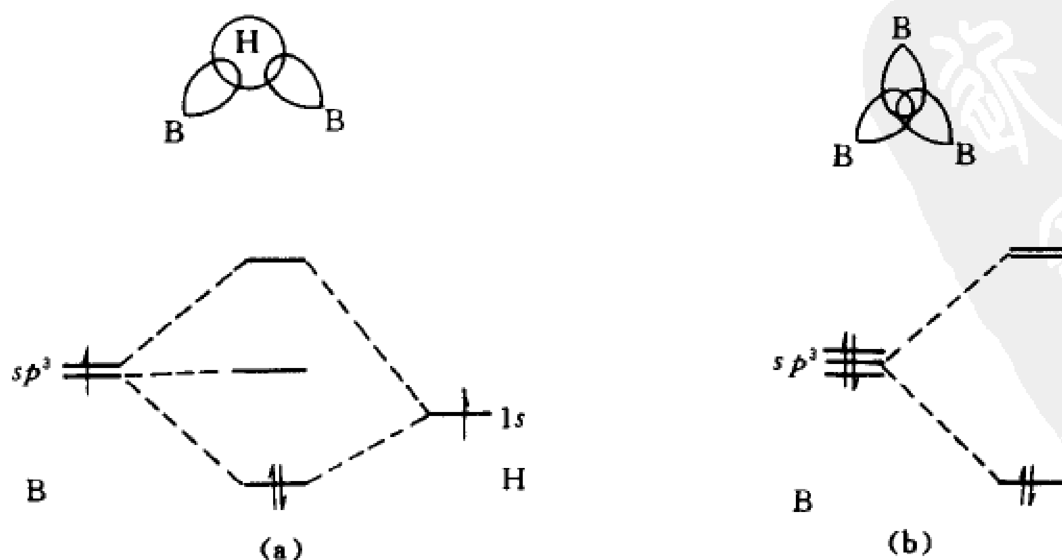



图 8.1 (a)BHB 三中心键，(b)BBB 三中心键

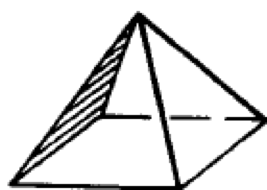
Lipscomb 继 Longuet－Higgins 之后，在定域双中心键的基础上，引入了局域的三中心键，把缺电子簇合物几何上特有的高支化度与主族元素的四价成键概念统一起来，扩展了硼烷的定域键模式，使八隅体规则得到保持，从而可以预言成键电子数。他的理论前提可简述如下

(1) 只有 H 的 $1s$ 原子轨道和 B 的 4 个 $sp^3$ 杂化原子轨道参与成键；

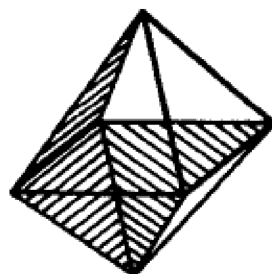
(2) 定域键包括端式 BH 及 BB 双中心键、BHB 及 BBB 三中心键，它们都是非极性键。

在 $B_4H_{10}$(14)中，可以看出有 6 个端式 BH 键，1 个 BB 键，4 个 BHB 键，每一个 B 原子均满足四价成键，共享 8 个电子；定域键总数是 11，成键电子数 22，与分子式符合。

对于 $B_5H_9$(13)，同样可看出有 5 个 BH 键，4 个 BHB 键，但有多少 BB 键和 BBB 键呢？为此还需要作进一步的分析，因为四重轴顶点(B—H)的笼支化度等于 4($\neq 3$)。考虑底部四个等价 B 原子，它们各用去三价，共形成 4 个 BH 键和 4 个 BHB 键，此外还各剩下一价，共提供 4 个 $sp^3$ 原子轨道与顶角 B 的 3 个 $sp^3$ 原子轨道生成 2 个 BB 键和 1 个 BBB 键，示意于构型(15)中，深色的粗直线代表双中心 BB 键，深色的三角形面代表 BBB 三中心键。于是，每一个 B 原子均为 4 价，定域键总数为 12，成键电子数为 24，与分子式 $B_5H_9$ 一致。



(15)



(16)

同理，$B_6H_6^{2-}$ 除去 6 个 BH 键后，笼中每一点的支化度为 4，但在形成 BB 键和 BBB 键时，每一个 B 原子必须呈现三价(连同 B—H 键为四价)，要满足这一要求，必有 3 个 BB 双中心键和 4 个 BBB 三中心键形成(原理见后)；笼的成键轨道数为 7，其示意图见构型(16)。总共有 13 个定域键，26 个成键电子。

价键结构式(15)和(16)不是唯一的，因为存在着多种共振结构式，正如第六章中曾指出苯分子的价键结构式包括两种 Kekulé 结构及其他结构式。它们适合于定性地讨论成键模式以推断成键电子数。真正描述分子的波函

数,要通过这些简单的结构式线性叠加而求得。

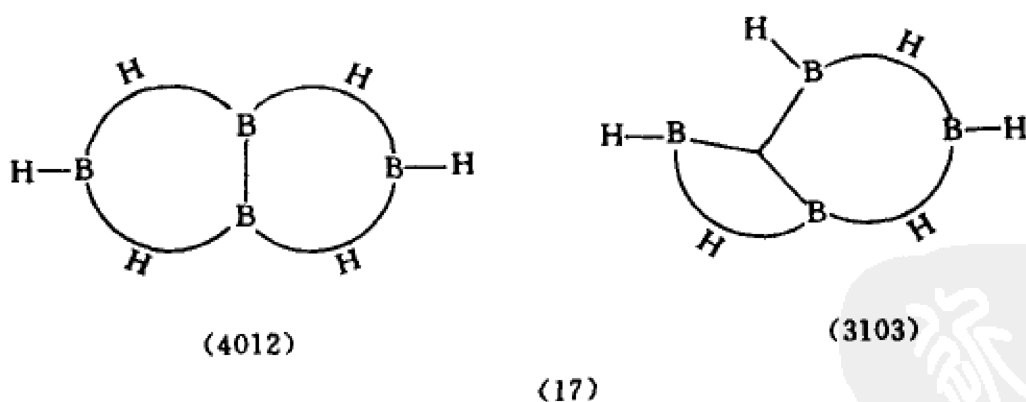
对于具有通式 $B_nH_{n+m}$($m=4$ 及 6)的巢型和网型硼烷,设 BH 键个数为 $n+x$,其中,$n$ 为端式 BH 键个数,$x$ 为属于笼的 BH 键个数,以保持笼中 B 原子为三价;BB 键数为 $y$,BHB 及 BBB 三中心键分别为 $s$ 和 $t$ 个。根据笼中 H 原子数为 $m$,B 的总价数为 $3n$,则除去笼外的 $n$ 个 BH 键后,剩下笼中的总价电子数应为$(4n+m)-2n$,它们应分别对应于下列关系式

$$
\begin{aligned}
x+s&=m\\
2s+3t+2y+x&=3n \qquad (8-1)\\
2(s+t+x+y)&=2n+m
\end{aligned}
$$

从中可以解出以 $s$ 作为独立变量的以下关系式

$$
\begin{cases}
x=m-s\\
t=n-s\\
y=(2s-m)/2
\end{cases} \qquad (8-2)
$$

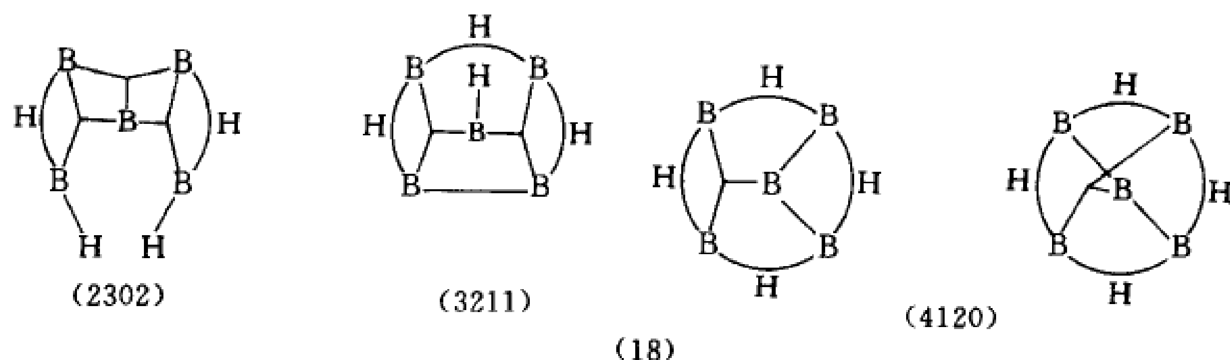
由此可计算出当 $n$ 和 $m$ 取某正整数时,有多少组$(s,t,y,x)$正整数解存在,它们对应于各种可能的异构体。例如,对于 $B_4H_{10}$,(8-2)式给出两组解:(4012)和(3103),对应于以下笼结构(略去四个端式 BH 键)




(17)

其中前一个具有蝶结构(构型 14);$s+t+y+x=7$ 给出 $B_4H_{10}$的笼部分的定域键(轨道)数,$s+t+y+x+n=11$ 则是总的定域键数,其倍数 22 代表成键电子数。

同理,可推算出巢型硼烷 $B_5H_9$ 的异构体的三种形式的笼结构(见下页)。其中(4120)给出了两种共振结构式。经过与 $B_5H_9$ 的晶体结构比较,表明(4120)是更可能的结构。



(18)

由(8－2)式可推算出许多巢型、网型硼烷的异构体,定域键模式和成键电子数,解释或预测其结构。表 8.1 列出一些硼烷异构体笼的定域键数组$(s,t,y,x)$,笼的键数 $s+t+y+x$ 及完整分子的键数$s+t+y+x+n$ 的数值。

表 8.1 硼烷异构体的笼定域键数组、键数及分子总键数

| 网型 | 巢型 | 封闭型 |
|---|---|---|
| $B_4H_{10}$(4012) 7 11 | $B_5H_9$(4120) 7 12 | $B_6H_6^{2-}$(0430) 7 13 |
| (3103) | (3211) | |
| | (2302) | |
| $B_5H_{11}$(5021) 8 13 | $B_6H_{10}$(4220) 8 14 | $B_7H_7^{2-}$(0530) 8 15 |
| (4112) | (3311) | |
| (3203) | (2402) | |
| $B_6H_{12}$(6030) 9 15 | $B_7H_{11}$(4320) 9 16 | $B_8H_8^{2-}$(0630) 9 17 |
| (5121) | (3411) | |
| (4212) | (2502) | |
| (3303) | | |
| $B_7H_{13}$(6130) 10 17 | $B_8H_{12}$(4420) 10 18 | $B_9H_9^{2-}$(0730) 10 19 |
| (5221) | (3511) | |
| (4312) | (2602) | |
| (3403) | | |
| $B_8H_{14}$(6230) 11 19 | $B_9H_{13}$(4520) 11 20 | $B_{10}H_{10}^{2-}$(0830) 11 21 |
| (5321) | (3611) | |
| (4412) | (2702) | |
| $B_9H_{15}$(6330) 12 21 | $B_{10}H_{14}$(4620) 12 22 | $B_{11}H_{11}^{2-}$(0930) 12 23 |
| (5421) | (3711) | |
| (4512) | (2802) | |
| (3603) | | |
| $B_{10}H_{16}$(6430) 13 23 | $B_{11}H_{15}$(4720) 13 24 | $B_{12}H_{12}^{2-}$(01030) 13 |
| (5521) | (3811) | |
| (4612) | (2902) | |
| (3703) | | |

对于封闭型硼烷 $B_nH_n^{2-}$,因 $m=0$,必有 $s=x=0$,仅有两个关系式:价与价电子数守恒,即

$$3t+2y=3n, \qquad 2(t+y)=2n+2 \tag{8-3}$$

(8-3)式与(8-2)式不同,其对应的总电子数也不同。从(8-3)式可唯一确定 $t$ 和 $y$

$$t=n-2 \qquad y=3 \tag{8-4}$$

即从定域键的观点看,每一封闭型硼烷均有三个 BB 双中心键,$n-2$ 个 BBB 三中心键;笼的定域键数为 $n+1$,总定域键数 $2n+1$,总成键电子数 $4n+2$,与分子式一致。

# §8.3 分子轨道方法

## 8.3.1 $B_6H_6^{2-}$

分子轨道方法通过成键分子轨道的确定,来计算分子基态的成键电子数。先讨论如何确定封闭型硼烷的成键分子轨道数目,现以 $B_6H_6^{2-}$ 为典型示例,示范群论分析的结果。

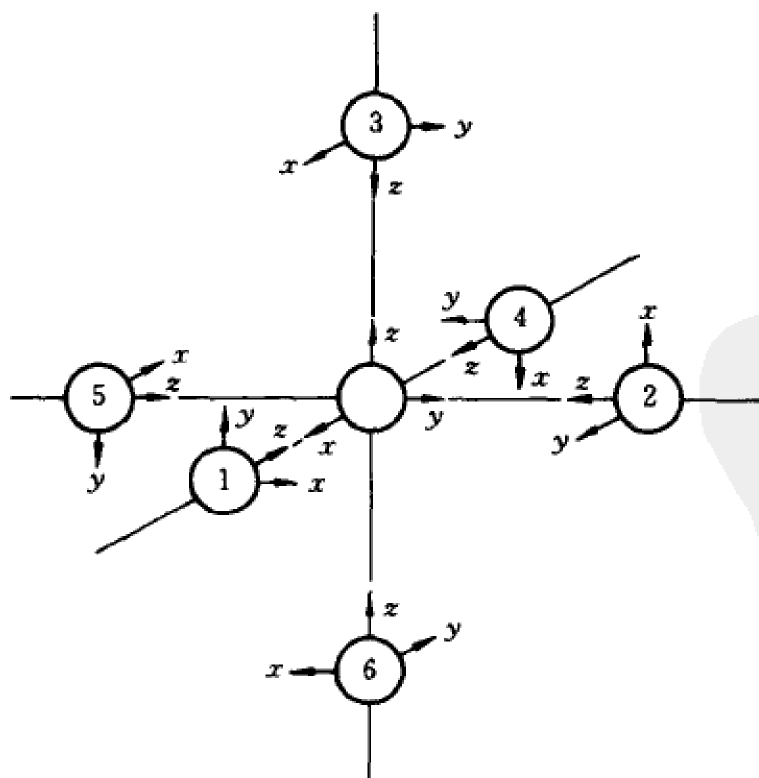



图 8.2 八面体 $B_6$ 笼的坐标系,$x,y,z$ 代表每一个 B 原子上的 $p_x,p_y,p_z$

$B_6H_6^{2-}$ 具有正八面体笼结构，笼的顶点就代表硼原子，它有四个价原子轨道：$s, p_x, p_y, p_z$，6 个顶点共有 24 个原子轨道。首先需按 $O_h$ 群对这 24 个原子轨道进行分类，这相当于 7.5.1 节的推广，那里只给出了 $\sigma$($s$ 或 $p_z$)类原子轨道的群轨道，这里需补充给出 $\pi(p_x, p_y)$原子轨道的群轨道结果。我们仍采用图 7.13 的坐标系，但需要规定每一个 B 原子上 $p$ 轨道的方向(位相)，箭头正方向为正位相，反方向为负位相，见图 8.2。

在第四、五、七章中已先后叙述过 6 个等价 $\sigma$ 原子轨道形成的可约表示如何约化以及群轨道的造法(见表 7.9 和图 7.14)，其中群轨道的位相与中心原子同类不可约表示的原子轨道匹配，相同的处理也适用于 12 个 $p_\pi$ 原子轨道，通过特征标的计算，经约化的完整结果是

$$\Gamma(s_\sigma) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\Gamma(p_\sigma) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\Gamma(p_\pi) = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

其中两组 $\sigma$ 群轨道之一(可设想为杂化的 $s—p_z$)与 6 个 H1$s$ 原子轨道形成 6 对端式 B—H 的成键及反键分子轨道。剩下的一组 $s + p_z$ 杂化轨道与 $p_\pi$ 轨道将构成笼的成键及反键分子轨道。根据群轨道与中心原子同类原子轨

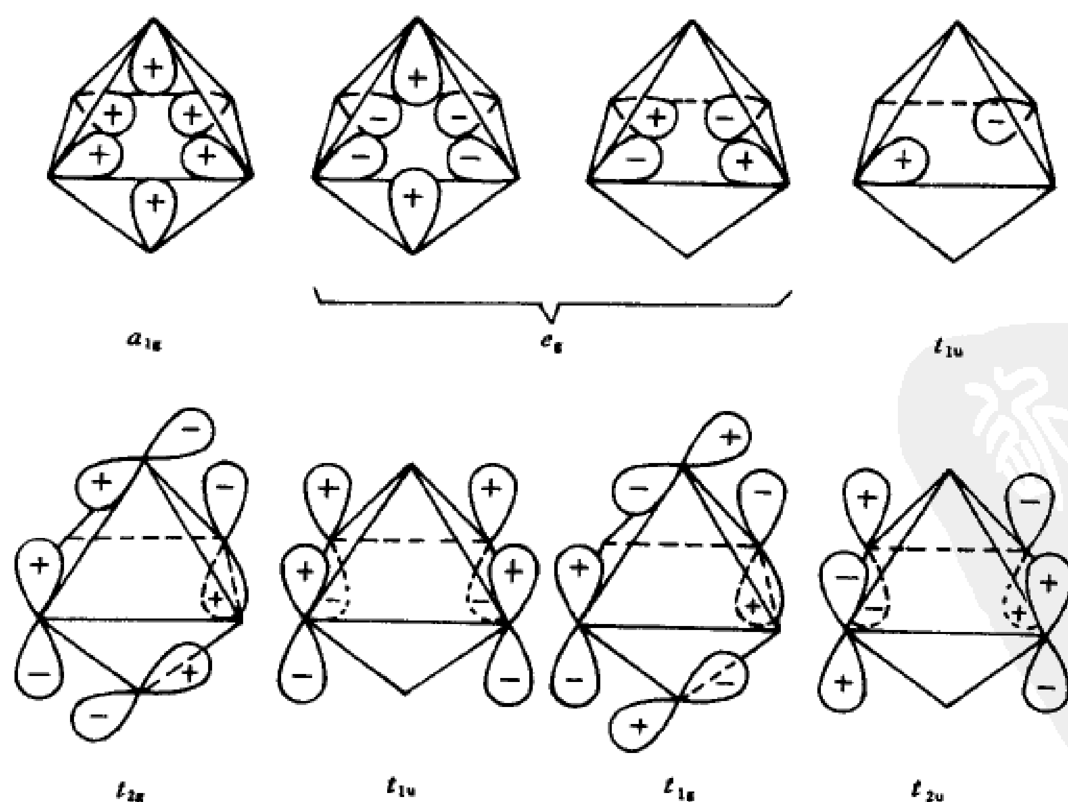



图 8.3 $B_6H_6^{2-}$ 笼的分子轨道图形。前四个图中的瓣代表 $sp_z$ 杂化原子轨道，后四个图中的则是 $p_\pi(p_x, p_y)$原子轨道的对称性匹配组合

道位相匹配的要求，可以画出群轨道的位相图，由此判断出所构成的分子轨道为成键或反键。例如，$\sigma$ 群轨道 $a_{1g}$，$e_g$ 及 $t_{1u}$只需将图 7.14 中的中心原子原子轨道抹去即得；由 $p_\pi$ 衍生的群轨道 $t_{2g}$和 $t_{1u}$，则可由与中心原子原子轨道($d_{xy}$，$d_{xz}$，$d_{yz}$)及($p_x$，$p_y$，$p_z$)相匹配而画出；剩下的群轨道 $t_{1g}$和 $t_{2u}$则可从相互正交的条件推出。图 8.3 给出了这七类分子轨道的代表性组分，例如，$t_{1u}$是三度简并分子轨道，这里给出的只是一个组分；$t_{2g}$则是只给出与 $d_{yz}$相匹配的组分。

根据节面多少可识别出 $a_{1g}$，$t_{2g}$，$t_{1u}$是成键分子轨道，其余的都是反键分子轨道。由于 $t_{2g}$与 $t_{1u}$都是三度简并的，故笼的成键分子轨道数为 7，加上 6 个端式 B—H 定域双中心成键分子轨道，总共有 13 个成键分子轨道，26 个成键电子与实际符合。

如果我们把 $s+p_z$ 杂化轨道称作向心轨道，因它们的瓣指向笼的中心，则 $p_\pi$ 轨道可称为切向轨道。以上结果表明，6 个向心原子轨道只能生成一个成键分子轨道，具有最低能量，12 个切向原子轨道则产生一半成键和一半反键分子轨道。笼的成键分子轨道数等于 6+1，或为 $n+1$，意义明确，易于推广应用于 $B_nH_n^{2-}$ 序列，将在后面论述之。由任何一种计算机程序均可提供能级序列的数值结果，图 8.4 是 EH 分子轨道(推广 Hückel 分子轨道程序)计算的 $B_6$ 笼和 $B_6H_6^{2-}$ 的能级图。在 $B_6H_6^{2-}$ 中由于增加了 6 个 BH 键的分子轨道，分类也是 $a_{1g}$，$e_g$ 及 $t_{1u}$，故成键能级增加了 3 个。

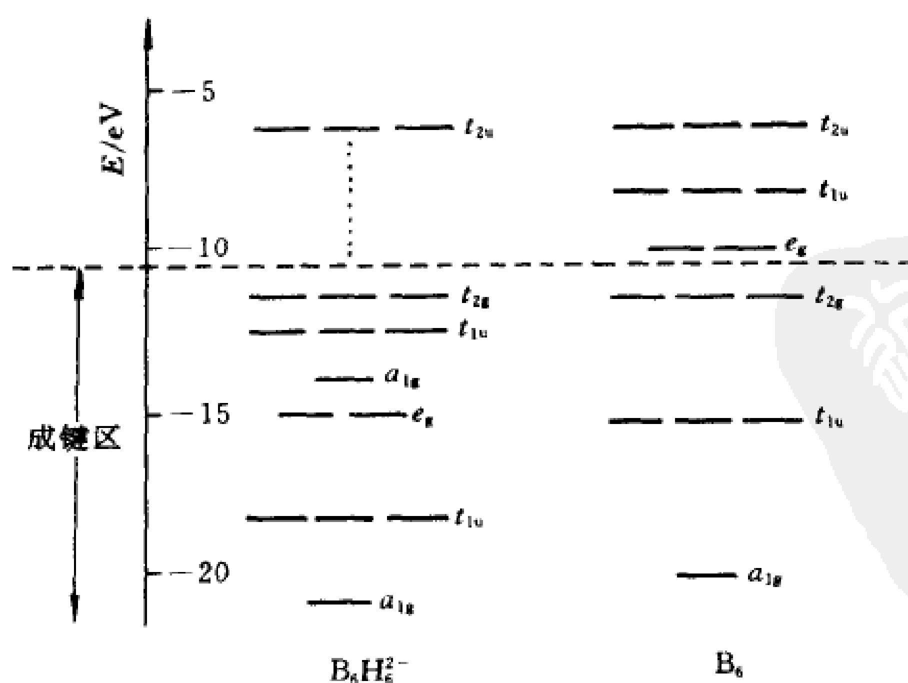
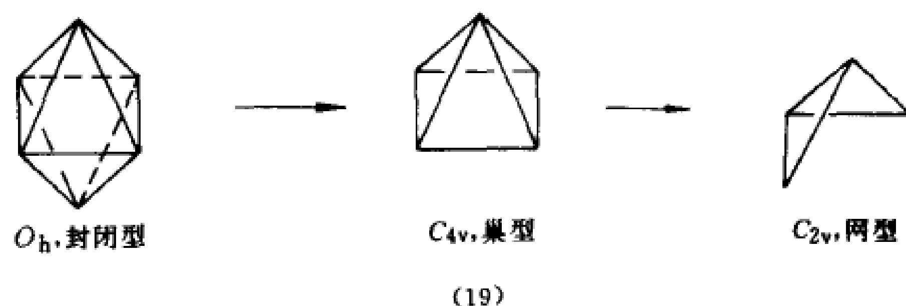



图 8.4 $B_6H_6^{2-}$，$B_6$ 的能级图，高能量反键区未全画出

## 8.3.2 $B_5H_9(B_5H_5^{4-})$

巢型硼烷笼可看作由封闭型硼烷笼抹去一个顶点而衍生,网型则需要再抹去一个点,例如,$B_6H_6^{2-} \xrightarrow{-BH^{2+}} B_5H_5^{4-}(B_5H_9) \xrightarrow{-BH^{2+}} B_4H_4^{6-}(B_4H_{10})$。它对应于正八面体($O_h$)变为四角锥($C_{4v}$)。再转变为蝶式构型($C_{2v}$)的过程(19)。




(19)

执行过程(19)的第一步,就等于抹去图 8.3 中所有分子轨道图形的下方顶点(连同原子轨道瓣),其结果应是 $B_5H_5^{4-}$(或 $B_5H_9$)的分子轨道。图 8.5 展

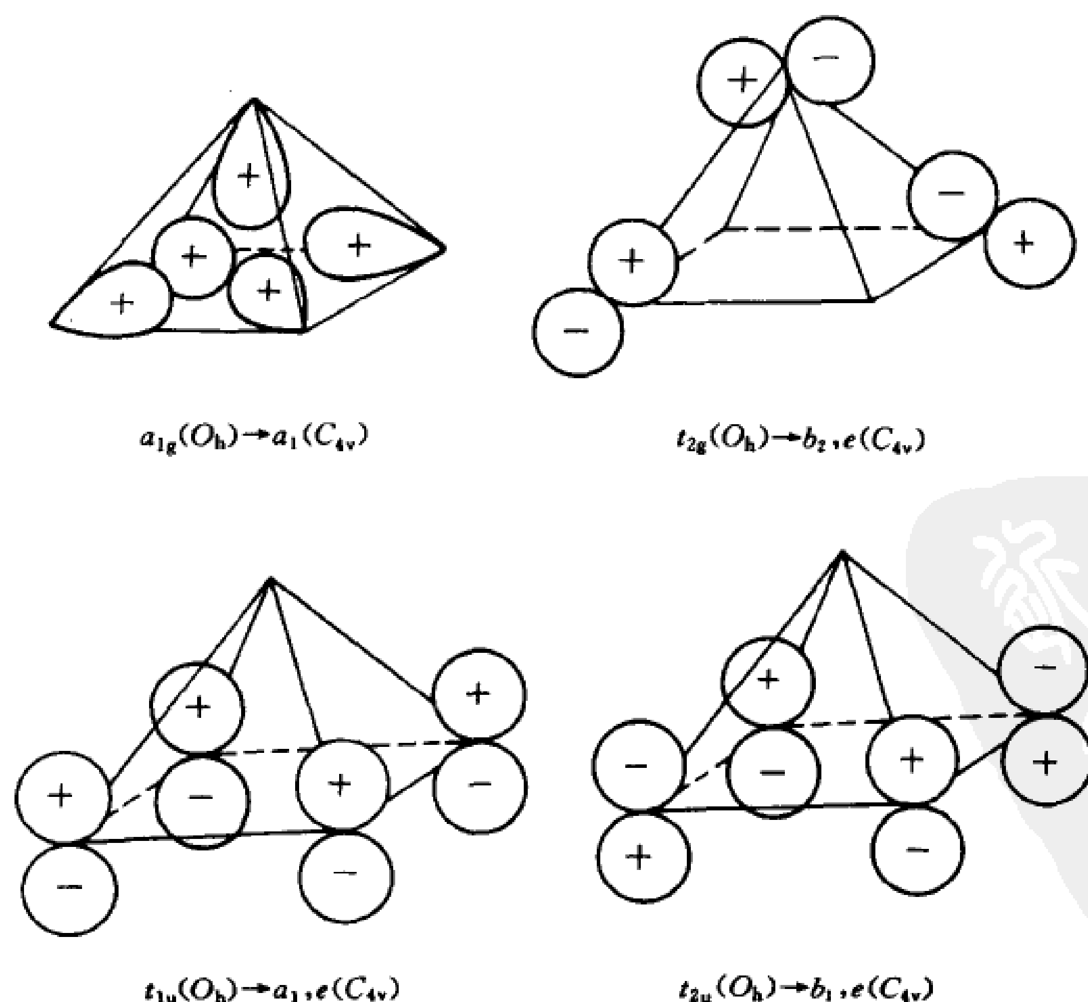


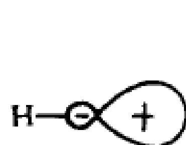

图 8.5 $B_5H_5^{4-}(B_5H_9)$笼的部分成键分子轨道和反键分子轨道

示了 $B_6H_6^{2-}$ 的三个成键分子轨道：$a_{1g}$，$t_{2g}$，$t_{1u}$和一个反键分子轨道如何转变为 $B_5H_5^{4-}$ 的分子轨道。值得注意的是，这些分子轨道的节面特征——成键、反键本质保持未变。由此推知 $B_5H_5^{4-}$ 中属于四角锥笼的成键分子轨道仍有 7 个，笼外 BH 成键分子轨道有 5 个，共 12 个成键分子轨道，容纳 24 个电子。$B_5H_9$ 是 $B_5H_5^{4-}$ 的等电子体系，四个氢原子通过在赤道平面内形成四个三中心键 BHB，向笼结构提供四个电子。笼分子轨道数目 7 可看作 5+2，其中 5 代表顶点数。

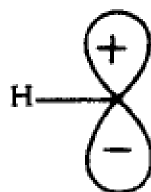
同理，在图 8.5 诸分子轨道中再抹去一个点，成键或反键的本质也不变，蝶式与四方形硼笼也有 7 个成键分子轨道，分子式为 $B_4H_4^{6-}$，而其等电子体则是 $B_4H_{10}$。此结果推广成一般的结论，就是对于巢型硼烷 $B_nH_{n+4}$，笼的成键分子轨道数目等于 $n+2$，而对于网型硼烷 $B_nH_{n+6}$，则笼的成键分子轨道等于 $n+3$。

### 8.3.3 主族簇合物和团簇

虽然我们只具体分析了 $B_6H_6^{2-}$ 及其巢型、网型衍生物 $B_5H_9$，$B_4H_{10}$的成键模式，但推广于整个同系物也是直接易行的。近 20 年来，国际上这类理论研究以英国学者 Wade，Stone 和 Mingos 等人最为活跃。封闭型硼烷 $B_nH_n^{2-}$ 的笼为三角多面体，随着 $n$ 增大而接近球面。对于这些封闭型笼状化合物，原子轨道总是可分成属于 B—H 的和属于笼的，后者又包括向心轨道（$sp_z$ 杂化原子轨道）和切向轨道（$p_\pi$ 原子轨道）。




向心轨道




H + −

切向轨道

(20)

$n$ 个向心原子轨道相互作用产生一个成键分子轨道和 $n-1$ 个反键分子轨道，$2n$ 个切向原子轨道产生 $n$ 个成键分子轨道和 $n$ 个反键分子轨道，故笼的成键分子轨道为 $n+1$ 个，B—H 部分的成键分子轨道有 $n$ 个，故成键分子轨道总数为 $2n+1$ 个，闭壳层结构容纳 $4n+2$ 个电子。巢型硼烷 $B_nH_{n+4}$的笼是由封闭型 $B_{n+1}H_{n+1}^{2-}$的笼抹去一个 B 原子而产生的，有 $n+2$ 个笼成键分子轨道，$n$ 个 B—H 成键分子轨道，总共为 $2n+2$ 个成键分子轨

道数，成键电子数为 $4n+4$。网型硼烷的笼是由封闭型 $B_{n+2}H_{n+2}^{2-}$ 去掉两个B原子而衍生出来的，有 $n+3$ 个笼成键分子轨道，$n$ 个B—H成键分子轨道，总共 $2n+3$ 个成键分子轨道，故成键电子数是 $4n+6$。

这种电子计数规则不但成功地用于硼烷、碳硼烷，也被用来分析总结团簇合成的质谱数据指认其构型。这类团簇的组成元素是周期表中ⅢA—VA中的重元素。与对应的硼烷比较，笼结构虽相同，但B—H的成键电子为一对孤对电子所代替。电子计数的吻合，提供指认该团簇所属的三角多面体几何构型类别的依据。表8.2列出了一部分结果。

表8.2 成键电子计数与几何构型预测

| $n$ | 成键电子数 | 几何构型(编号) | 簇合物 | 团簇 |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 22 | 双三角锥(9) | $C_2B_3H_5$ | $Sn_5^{2-}$，$Pb_5^{2-}$，$Sn_3Bi_2$ |
| 6 | 26 | 正八面体(3) | $C_2B_4H_6$ | $Pb_4Sb_2$，$Sn_4As_2$，$Sn_3Bi_3^+$ |
| 7 | 30 | 双五角锥(10) | $C_2B_5H_7$ | $Pb_5Sb_2$，$Sn_4As_3^+$ |
| 9 | 38 | 三帽三棱柱(11) | $C_2B_7H_9$ | $Sn_9^{2-}$ |
| 9 | 40 | 单帽反式四方棱 | $C_2B_7H_9$ | $Sn_9^{4-}$，$Sn_5As_4$ |
| 10 | 42 | 双帽反式四方棱(12) | $C_2B_8H_{10}$ | |
| 12 | 50 | 正二十面体(5) | $B_{12}H_{12}^{2-}$，$C_2B_{10}H_{12}$ | |

当然，也存在不符合这一规则的例外，如卤素硼烷 $B_nCl_n$ 等，比对应的 $B_nH_n^{2-}$ 少两个电子，这类 $\pi$ 给予体配位的簇合物的成键和电子计数规则需另作研究，也已得到了规律性的结果，这里不予以讨论。

## §8.4 过渡金属簇合物

### 8.4.1 三支化笼结构

与 $C_nH_n$ 笼状簇合物相类似，具有三支化笼结构的过渡金属簇合物也相继被合成出来。其中具有代表性的是：正四面体笼构型的[$Co_4(CO)_{12}$]与[$Ir_4(CO)_{12}$]；端式三棱柱笼构型的[$Rh_6C(CO)_{15}$]$^{2-}$，其中C原子位于笼中，供给4个电子，另外有6个端式Rh—CO键，9个桥式Rh—CO—Rh键，分别与BH键和BHB键很相似；[$Ni_8(PPh)_6(CO)_8$]为立方体笼构型，其中CO以形成Ni—CO键而存在，PPh(膦苯基)位于立方体每一个面之上，供给4个价电子，当CO通过碳原子配位时，不论是端式或桥式配位，均供给2

个价电子。于是,上述三种簇合物的价电子数分别是60[即:4×9(CO)+12×2(CO)],90[即:6×9(Rh)+4(C)+15×2(CO)+2],120[即:8×10(Ni)+6×4(PPh)+8×2(CO)],符合按 $15n$ 计数。即同种三支化笼结构,过渡金属簇合物比主族簇合物价电子数多了 $10n$ 个。这一差别来源于 $n$ 个过渡金属原子共增多了 $5n$ 个 $d$ 轨道,需要填充 $10n$ 个电子。易知这类过渡金属簇合物的每一金属原子共享18个电子:8个成键电子和10个 $d$ 电子(孤对电子),符合18电子规则(参看7.5.3)。故簇合物的 $15n$ 电子计数是18电子规则的一种具体形式。根据8.1.1节中的讨论,三支化笼的 $n$ 个点与边数 $L$ 满足 $3n-2L=0$,于是 $15n=15n+(3n-2L)=2(9n-L)$,这里 $9n-L$ 代表成键轨道数目,2指每个成键轨道容纳两个电子,有时也称为 $9n-L$ 规则,它是18电子规则的另一种表述形式。

对比C—H与 $Co(CO)_3$ 的电子结构,有非常类似之处。C—H的成键能力主要集中于C端,有三个原子轨道和三个未成对电子;Co原子有9个原子轨道($3d4s4p$),用去三个原子轨道形成三个Co—CO键后,还有6个原子轨道和9个电子,其中必有3个原子轨道被6个电子填满,故能参与成键的也是三个原子轨道和三个电子。这种相似性也存在于BH与 $M(CO)_3$ (M=Fe,Ru,Os)之间,均有剩余的三个原子轨道和两个未成对电子,适合于缺电子模式(三中心键)。借助这种相似性,可以统一地认识具有同种笼结构的主族和过渡族簇合物的成键模式和价电子计数规则。

### 8.4.2　等瓣相似性

让我们比较线性分子AH(A=B,C等)与 $C_{3v}$ 构型的 $M(CO)_3$(M=Fe,Co,Ni等)电子结构的相似性。AH有5个价原子轨道:A原子的 $2s$,$2p_x$,$2p_y$,$2p_z$ 和H原子的 $1s$。按 $C_{\infty v}$ 群分类(参看第四章附录),$2s$,$2p_z$ 及 $1s$ 属于不可约表示 $A_1$($\sigma$ 轨函),$2p_x$,$2p_y$ 属于不可约表示 $E_1$($\pi$ 轨函)。通常,杂化后的 $2s\pm2p_z$ 与 $1s$ 成键(A—H),但在定性讨论中,可设 $2s$ 与 $1s$ 成键。$2p_x$,$2p_y$,$2p_z$ 保持为非键原子轨道,AH的轨道瓣(位相)示于图8.6(a)。AH的反应能力除决定于轨道瓣图形外,还与非键电子数相关,例如BH有两个非键电子,CH有三个。

金属原子与CO之间的成键,由金属的 $3d$,$4s$,$4p$ 轨道与CO的 $5\sigma$(HOMO)和 $2\pi$(LUMO)参与。CO的 $5\sigma$ 与 $2\pi$ 分子轨道与C原子的 $2p_z$ 及 $2p_x$,$2p_y$ 相似,在 M(CO)(CO)(CO)(M—CO,上下各连一个CO)中,CO配体的三个 $\sigma$ 分子轨道和6个 $\pi$ 分

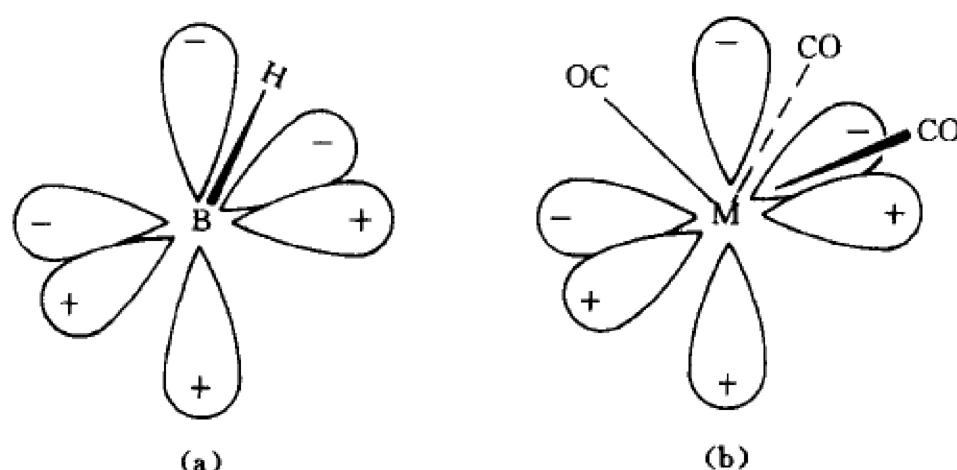



图 8.6 BH 与 $M(CO)_3$ 的等瓣相似性示意图(M = Fe,Ru,…)

子轨道按 $C_{3v}$群分类结果,可通过特征标计算求出如下

$$\Gamma_\sigma(I)=3 \quad \Gamma_\sigma(2C_3)=0 \quad \Gamma_\sigma(3\sigma_v)=1 \quad \Gamma_\sigma=A_1+E$$

$$\Gamma_\pi(I)=6 \quad \Gamma_\pi(2C_3)=0 \quad \Gamma_\pi(3\sigma_v)=0 \quad \Gamma_\pi=A_1+A_2+2E$$

这里仅需说明 $\Gamma_\pi(3\sigma_v)=0$ 来源于每一 C 上有一对互相垂直的 $\pi$ 轨函,当 $\sigma_v$ 包含一个 M—CO 键轴时,使其中一个 $\pi$ 轨函不变,另一个改变符号,故对特征标无贡献。金属原子上 9 个原子轨道在 $C_{3v}$群中的分类(表 4.5)为

$$A_1: s, p_z, d_{z^2}$$

$$E: (p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz}), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$$

其中与配体形成 $\sigma$ 键的分子轨道可视作由 $s$ 与 $d_{xz}, d_{yz}$形成,形成 $\pi$ 键的为 $d_{z^2}$与 $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$;剩下的 $p_z, p_x, p_y$ 它们分属于 $A_1, E$,与剩下的配体 $\pi$ 轨函可认为不相匹配,不形成 $\pi$ 键,而保持为非键分子轨道。3 个配体 CO 贡献 6 个 $\sigma$ 电子,占据三个 M—C$\sigma$ 成键分子轨道,三个成键 $\pi$ 分子轨道由 6 个 $d$ 电子填充,总的结果使金属原子 $M(d^N)$剩下 $N-6$ 个未配对电子和三个非键轨道:$p_x, p_y, p_z$ 与 AH 相似(图 8.6(b))。当 M = Co, Rh, Ir 时,$N-6=3$,$M(CO)_3$ 与 CH 相似;当 M = Fe, Ru, Os 时,$N-6=2$,与 BH 相似。同理,根据 $Ni(CO)_2$,$Co(C_5H_5)$有 14 个价电子的成键模式可推出与 BH 相似。凡与 CH 相似的,按碳烷成键模式生成金属簇合物;凡与 BH 相似的,按硼烷结构规则形成金属簇合物。

### 8.4.3 价电子计数规则

封闭型笼状的过渡金属簇合物与封闭性硼烷类似,笼的成键分子轨道

数应为 $n+1$,还有 $n$ 个 M—L 键(例如 L=CO),及 $5n$ 个 $d$ 轨道(成键或非键),形成闭壳层基态的价电子数为:$2[(n+1)+n+5n]=14n+2$。同理,可以推出巢型和网型笼结构的金属簇合物的价电子数分别为 $14n+4$ 和 $14n+6$。表 8.3 列出了主族及过渡金属簇合物的结果。

**表 8.3 主族和过渡族簇合物闭壳层基态中的价电子数**

($n$ 为主族或金属原子数)

| 结构 | 主族簇合物 | 过渡金属(羰基)簇合物 |
|---|---|---|
| 三角多面体(支化度>3) | | |
| 封闭型 | $4n+2$ | $14n+2$ |
| 巢型 | $4n+4$ | $14n+4$ |
| 网型 | $4n+6$ | $14n+6$ |
| 三支化多面体 | $5n$ | $15n$ |
| 二支化环 | $6n$ | $16n$ |

表 8.4 收集了金属簇合物的典型代表,列出了其几何构型和价电子数。

**表 8.4 缺电子金属簇合物示例**

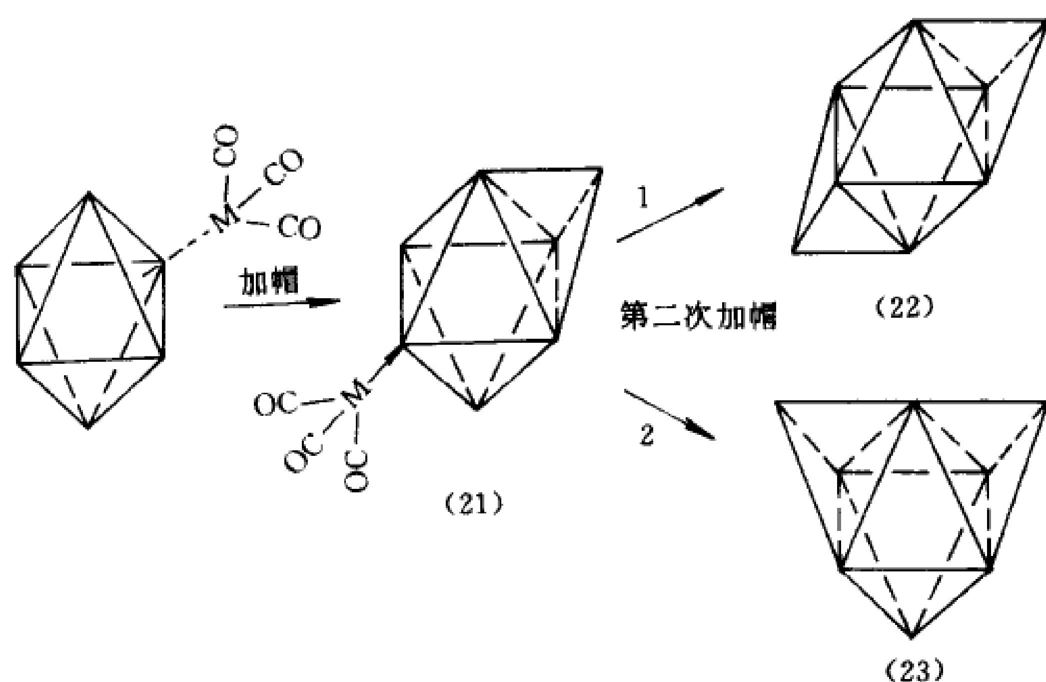
| 类型 | $n$ | 笼结构(编号) | 价电子计数 | 簇合物 |
|---|---|---|---|---|
| 封闭型 | 5 | 双三角锥(9) | 72 | $[Os_5(CO)_{16}]$ |
| | 6 | 八面体(3) | 86 | $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ |
| | 10 | 双帽反式四方棱(12) | 142 | $[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$ 1) |
| | 12 | 二十面体(5) | 170 | $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$ |
| 巢型 | 5 | 四角锥(13) | 74 | $Ru_5C(CO)_{15}$ |
| | 9 | 单帽反式四方棱 | 130 | $[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$ |
| 网型 | 4 | 蝶式构型(14) | 62 | $[Fe_4H(CO)_{13}]^-$ |
| | 4 | 蝶式构型(14) | 62 | $Fe_4(CO)_{12}(\eta^2-CH)H$ |
| | 8 | 无帽反式四方棱 | 118 | $[Ni_8C(CO)_{16}]^{2-}$ |

1) S,Sb,C,P 分别位于笼中

## 8.4.4 加帽多面体

某些金属簇合物可以通过在封闭型多面体的一个三角面上加帽(增加

一个 M((CO)$_3$)而增长。示意图如下




参考图 8.3 与图 8.6 中的分子轨道位相图形，当 M(CO)$_3$ 沿其三重轴方向接近八面体的一个面时，笼的分子轨道因增加了 M(CO)$_3$ 的向心和切向原子轨道组分而需重组。作为定性讨论，可以看出原有的成键分子轨道：$a_{1g}$，$t_{2g}$，$t_{1u}$因与新增的向心原子轨道 $p_z$ 存在同位相作用，能量会降低；反键分子轨道：$e_g$，$t_{2u}$，$t_{1g}$与切向($p_x$，$p_y$)轨道也存在同位相作用，能量也将不同程度地降低；$p_z$，$p_x$，$p_y$ 自身在成键过程中，能量升高。但能量的变化幅度不足以改变原有分子轨道的本性，总的结果是原有的七个成键分子轨道仍为低能量水平的成键轨道，其余的分子轨道均为反键。设 $n$ 代表单帽金属簇合物的金属原子数，根据以上讨论，成键分子轨道数应按未加帽的金属簇合物来计算，其中笼成键分子轨道数等于$(n-1)+1=n$，还有 $n$ 个 M—L 键也贡献出 $n$ 个成键分子轨道，此外 $5n$ 个 $d$ 轨道各填充两个电子，故成键电子数为 $2(n+n+5n)=14n$，或可写成$[14(n-1)+2]+12$，括号内代表加帽前的成键电子数，括号外的数值对应于 M(CO)$_3$ 的 12 个价电子，如$[Os(CO)_3]^{2+}$或等电子体 $Os(CO)_2$。已知$[Os_7(CO)_{20}]^{2-}$或 $Os_7(CO)_{21}$具有构型(21)的单帽笼构型，价电子数为 98(=14×7)，可看作是由 $Os_6(CO)_{18}^{2-}$ 加帽而来的。同理，可推出第二次加帽生成的双帽簇合物，其中成键电子数应为 $14n-2$。例如，笼构型为(22)的$[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$，其价电子数应为 110(=14×8−2)。

### 8.4.5 稠合簇合物

从几何上看，单帽簇合物(构型 21)是八面体笼(构型 3)与四面体笼(构

型 1)通过共用三角面稠合起来的产物,它们的成键模式和形成闭壳层所需的电子数之间会存在一定关系。我们不拟进行详细的推理,而仅给出符合事实的经验总结。注意这一稠合过程的始态:八面体金属簇合物和四面体金属簇合物的价电子数分别为 86 和 60,合计等于 146,终态的加帽簇合物的价电子数为 98。两者之差为 48,恰好等于二支化三角金属簇合物的价电子数 $16n=16\times3=48$(表 8.3),示于图 8.7 中。共点及共边的稠合簇合物

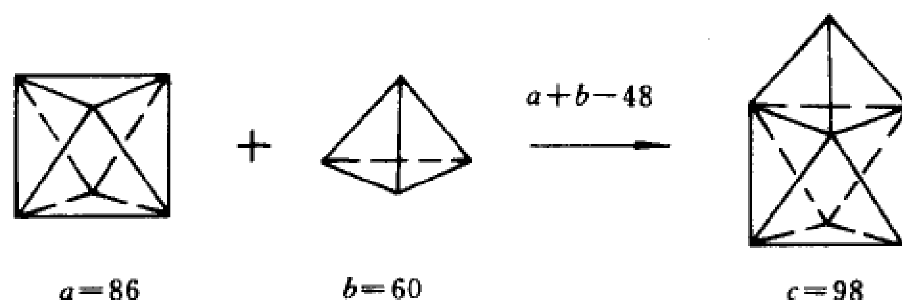



图 8.7 加帽簇合物的假想生成过程,$a$,$b$,$c$ 标明各簇合物的价电子数

也有类似的规律性,始终态簇合物的价电子数之差分别是 18 与 34,也恰好是闭壳层结构的单核金属配合物和双核金属配合物的价电子数。

这一规律的一般性表述是,设两簇合物 A,B 的金属原子数各为 $n$ 和 $m$,价电子数分别为 $a$ 和 $b$,通过共点、共边或共面生成的稠合簇合物的价电子数为 $c$,稠合过程示意于图 8.8,则稠合簇合物的价电子数等于组分簇

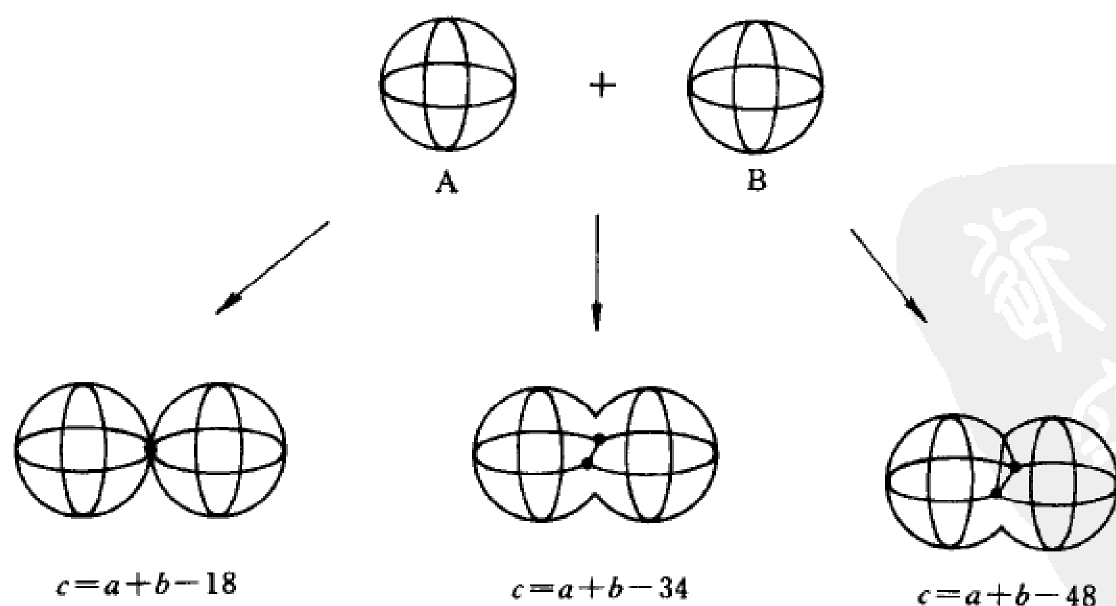
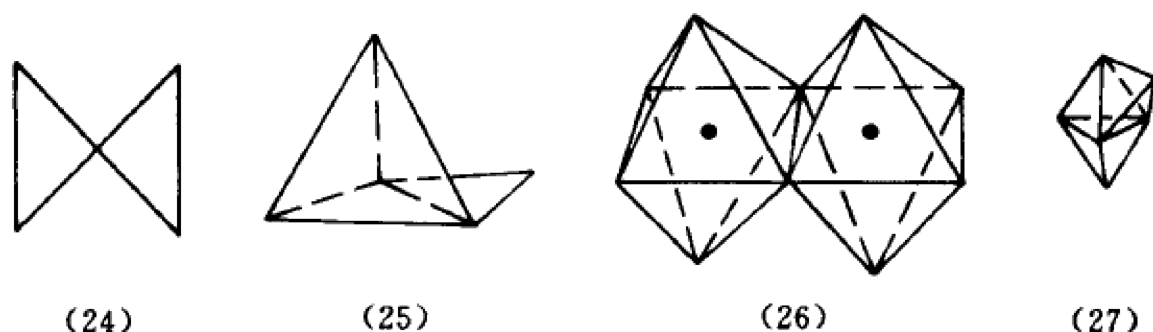



图 8.8 共点、共边及共面稠合过程中的簇合物及价电子数

A 与 B 的价电子数之和减去共用片断所分别代表的单核、双核配合物和三

核簇合物的价电子数,后者按 18 电子规则计算为 18,34 和 48。举出数种稠合簇合物所具有的笼构型(24)—(27),所属簇合物的价电子计数按上述加和规则处理后,列于表 8.5 中。



(24)　(25)　(26)　(27)

表 8.5　稠合簇合物价电子计数

| 簇合物 | 构型 | A | B | 稠合方式 | $a$ | $b$ | $c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Os_5(CO)_{14}$ | 24 | 三角形 | 三角形 | 共点 | 48 | 48 | 78 |
| $Re_4(CO)_{16}^{2-}$ | 14 | 三角形 | 三角形 | 共边 | 48 | 48 | 62 |
| $Os_5H_2(CO)_{16}$ | 25 | 四面体 | 三角形 | 共边 | 60 | 48 | 74 |
| $Ru_{10}C_2(CO)_{26}^{2-}$ | 26 | 八面体 | 八面体 | 共边 | 86 | 86 | 138 |
| $Os_6(CO)_{18}$ | 27 | 双五角锥 | 四面体 | 共面 | 72 | 60 | 84 |

# §8.5　金属硼烷和有机金属簇合物

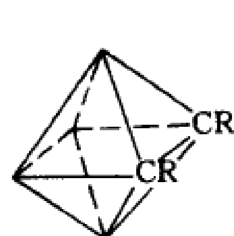
## 8.5.1　单笼簇合物

前面的章节中,对主族及过渡金属簇合物的成键和价电子计数先以分开的方式进行了讨论,后又指出它们是相互联系的,其中等瓣相似性担当了桥梁的作用,其规律见诸于表 8.3 的价电子计数公式中。对于金属硼烷和有机金属簇合物,$A_{n-m}M_m$ 指含有 $n-m$ 个主族基团和 $m$ 个过渡金属基团,由于等瓣相似性,若 $A_n$ 的价电子数为 $x$,则当其中 $m$ 个 A 为等瓣相似的 $m$ 个 M 取代时,价电子数应增加 $10m$,故 $A_{n-m}M_m$ 簇合物的闭壳层型基态价电子数应为 $x+10m$。表 8.6 列出各种笼构型的计数公式。

**表 8.6　$A_{n-m}M_m$ 簇合物的成键电子数**

| 三支化 | 封闭型 | 巢型 | 网型 |
| --- | --- | --- | --- |
| $5n+10m$ | $4n+2+10m$ | $4n+4+10m$ | $4n+6+10m$ |

我们可以举出一些实例。属于三支化四面体笼构型的 $A_3M$ 如 $MnB_3H_8(CO)_3$，价电子数是 30(＝5×4＋10)；$A_2M_2$ 如 $Fe_2B_2H_6(CO)_6$，价电子数是 40(＝5×4＋20)；$AM_3$ 如 $Co_3CH(CO)_9$，价电子数等于 50(＝5×4＋30)，符合表 8.6 的公式 $5n+10m$。再举出四个封闭型 $A_{n-m}M_m$ 的分子，为了清楚地表达笼中 A 与 M 的位置，以多面体图形(28)—(31)表示之。

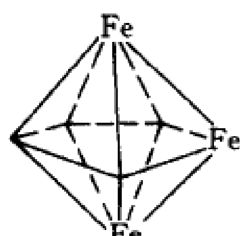



$A_2M_4$

价电子数 66

$Co_4(CO)_{10}C_2R_2$

(28)

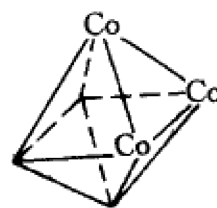



$A_4M_3$

价电子数 60

$Fe_3(CO)_8(C_2R_2)_2$

(29)

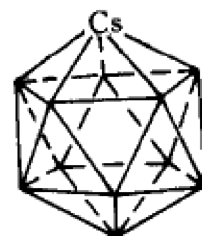



$A_3M_3$

价电子数 56

$Co_3(C_5H_5)_3B_3H_5$

(30)




$A_{11}M$

价电子数 60

$Cs(CO)_3C_2B_9H_{11}$

(31)

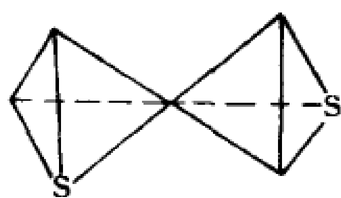
$\eta^4-C_4R_4$ 及 $\eta^5-C_5R_5$ 配位单核金属配合物，如将 CR 看作主族基团，则属巢型 $A_{n-m}M_m$ 簇合物。例如，$\eta^4-C_4H_4Fe(CO)_3$ 为四角锥构型，$n=5$，$m=1$，价电子数按表 8.6 计算为 34；$\eta^5-C_5R_5Mn(CO)_3$ 为五角锥构型，$n=6$，$m=1$，价电子数为 38，均与分子式符合。

### 8.5.2　稠合簇合物

当簇合物的笼结构是由 $A_{n-m}M_m$ 与 $A'_{r-s}M'_s$ 的笼通过共点、共边或共面而形成，则它们的价电子数 $a,b,c$ 应满足

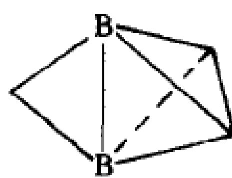
$$c=a+b-k \tag{8-5}$$

$a$ 与 $b$ 根据表 8.6 分别计算，$k$ 值随共用片断中主族原子多少而异，分别按八隅体和 18 电子规则处理，即共用片断中每增加一个主族原子，$k$ 值减少 10。若稠合点为 A，$k=18-10=8$；稠合边若为 $A_2$ 片断，$k=34-20=14$；稠合面若为 $AM_2$ 片断，$k=48-10=38$，其余类推。下面给出一些例证。



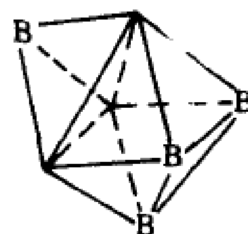

(32)
$Os_5S_2(CO)_{14}H_2$

$AM_3-AM_3$ 共点
$a=b=50$,
$k=18, c=82$




(33)
$Mn_3(CO)_{10}B_2H_7$

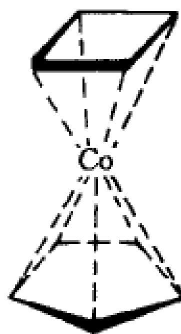
$A_2M-A_2M_2$ 共边
$a=28, b=40$,
$k=14, c=54$




(34)
$Co_3(C_5H_5)_3B_4H_4$

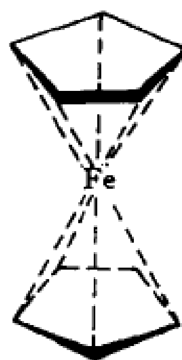
$A_3M_3-AM_3$ 共面
$a=56, b=50$,
$k=48, c=58$

夹心化合物可看作巢型簇合物 $A_nM$ 的共点稠合簇合物，如($\eta^4-C_4H_4$)Co($\eta^5-C_5H_5$)，($\eta^5-C_5H_5$)$_2$Fe 及($\eta^6-C_6H_6$)$_2$Cr 等用图形(35)—(37)表示之。应用(8－5)式和表 8.6 的公式计数价电子，结果符合。众所周知，$\eta^n-C_nH_n$ 作为 $\pi$ 配体，供给 $n$ 个电子，以上三个夹心化合物被看作单核配合物时，中央金属也都满足 18 电子规则。正如在缺电子的硼烷中引入三中心键后，硼原子满足八隅体规则；对过渡金属原子引入三中心键，同样可以用定域键直观地描述簇合物中金属原子满足 18 电子规则，而不论成键电子计数适合表 8.6 的哪种模式。



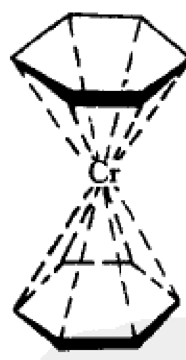

(35)

$a=34, b=38, k=18$
$c=54$




(36)

$a=b=38, k=18$
$c=58$




(37)

$a=b=42, k=18$
$c=66$

### 8.5.3　18 电子规则的例外

贵金属 Pt 和 Au 在形成配合物时，较普遍地符合 16 或 14 价电子规则。Ni 有时也有例外，如在($\eta^5-C_5H_5$)$_2$Ni 中，共享电子数为 20。Pt 的单核配合物的价电子数为 16($\neq$18)，双核配合物的价电子数为 44($\neq 17\times 2$)，三核簇合物如 $Pt_3(CO)_3(PR_5)_4$ 的价电子数为 44($\neq 16\times 3$)，四核簇合物如

$Pt_4H_8(PR_3)_4$ 的价电子数为 56($\neq 15\times 4$),而双三角锥构型的 $Pt_5H_8(PR_3)_5$ 的价电子数为 68,与按封闭型簇合物公式 $14n+2=72$ 的计算结果不同。Au 的簇合物也不能应用本章的成键模式和价电子计数公式来进行讨论和处理。

# §8.6 团 簇

## 8.6.1 概况

不连接任何外围原子或基团作为配体的原子簇或分子簇称为团簇。原子簇的不断增长,必然转变为晶体。各种大小的原子簇的稳定性、结构和性质数据,提供了物质从原子演化为大块固体的种种图象和规律;而分子簇如 $(H_2O)_n$ 等的研究,将为溶剂化过程以及液滴的形成等给出微观和亚微观层次上的新认识。下面仅扼要地介绍原子团簇。

虽然早在 1935 年,白磷 $P_4$ 的四面体结构已被确定下来,但直到 1956 年,E. W. Becker 发表了高温喷注方法合成了团簇后,此领域内的研究才蓬勃兴旺起来。由于团簇不像簇合物,缺少外围配体的保护,除一些主族团簇外,一般均不很稳定,寿命短,需要特殊的实验装置进行检验。近 20 年中,发展了激光蒸发、超声膨胀、电离和飞行时间质谱的组合装置,制备出可控制组成的团簇,测定出电离能和幻数等结构数据。幻数指稳定团簇的特征原子数,对应于各个质谱峰。随后,团簇的研究领域扩展到周期表的各族元素,但几何构型的完全确定仅限于少数团簇。对大多数团簇,它们的几何构型迄今仍主要由理论计算进行推测。下面就碱金属团簇和碳团簇的稳定构型和电子状态之间的关系,进行一些定性和半定量的讨论。

## 8.6.2 碱金属团簇

中性钠和钾团簇 $M_n$(M = Na,K)的高温气相合成产物的质谱峰在 $n$ = 8,20,40,…等幻数值处为最大,其他幻数值也不为零(见图 8.9),表明对应的 $M_n$ 可能存在。它们确切的几何构型,则鲜为人知,只有三聚体有过报导,化学工作者面临如何推测它们的结构。最简单的是应用 Hückel 理论,因碱金属原子只有一个 $s$ 价原子轨道,与只考虑平面共轭分子 $\pi$ 电子的作用时,每一个 C 原子只有一个 $p_\pi$ 原子轨道类似。在 Hückel 近似下根据可能的结构图形,写出久期方程,求出能级和分子轨道,由总电子能量的大小,挑选出能量最低的结构图形确定为稳定构型。

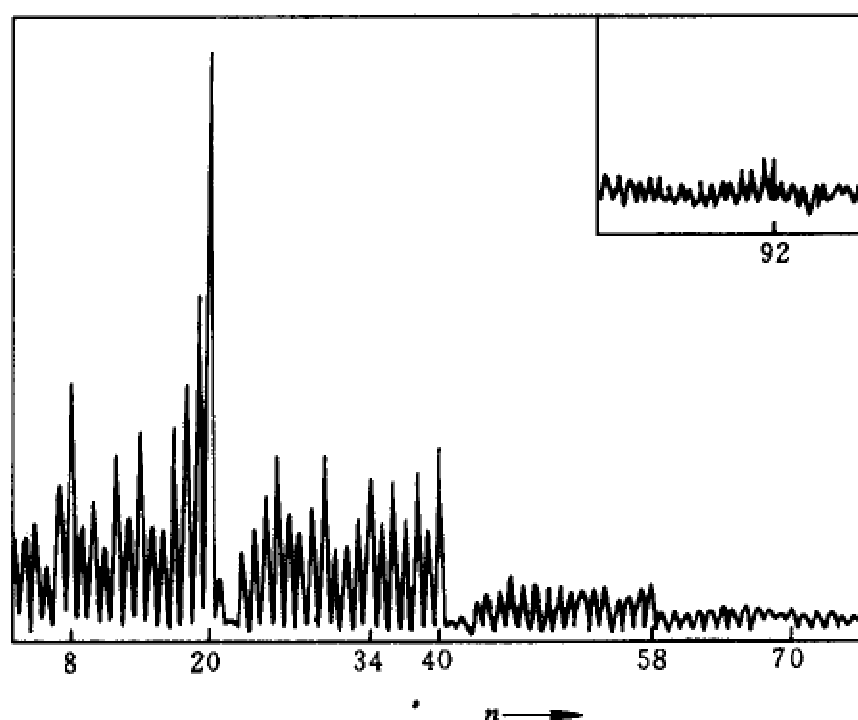
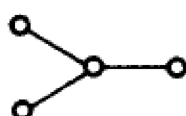



图 8.9 $(Na)_n$ 的质谱图

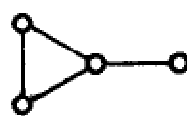
举 $M_3$ 为例，它存在两种异构体，分别为线形和三角形构型。应用第六章中的图 6.1 和图 6.3 的能级，容易求出以 $\beta$ 为单位($\beta$ 为负值)的总能量分别是 2.82 和 3，表明三角构型比线形构型稳定，是碱金属三聚体的稳定几何构型。$M_4$ 的稳定构型是什么？仿照对 $M_3$ 的处理方法，需要给出 $M_4$ 的全部异构体，逐个进行 Hückel 分子轨道计算，比较总能量后再确定。根据下列这六种异构体的图形，易于写出本征多项式，求解能级序列和总能量，结果分别如下。



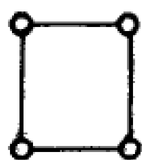
$x^4-3x^2+1=0$
$\pm 1.62, \pm 0.62$
4.47



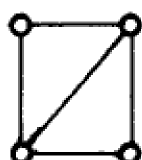
$x^4-3x^2=0$
$\pm\sqrt{3}, 0, 0$
3.46



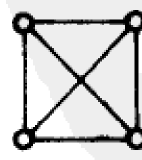
$x^4-4x^2-2x+1=0$
2.17, 0.31, −1.00, −1.48
4.96



$x^2-4x^2=0$
$\pm 2, 0, 0$
4.00



$x^4-5x^2-4x=0$
2.56, 0, −1, −1.56
5.12



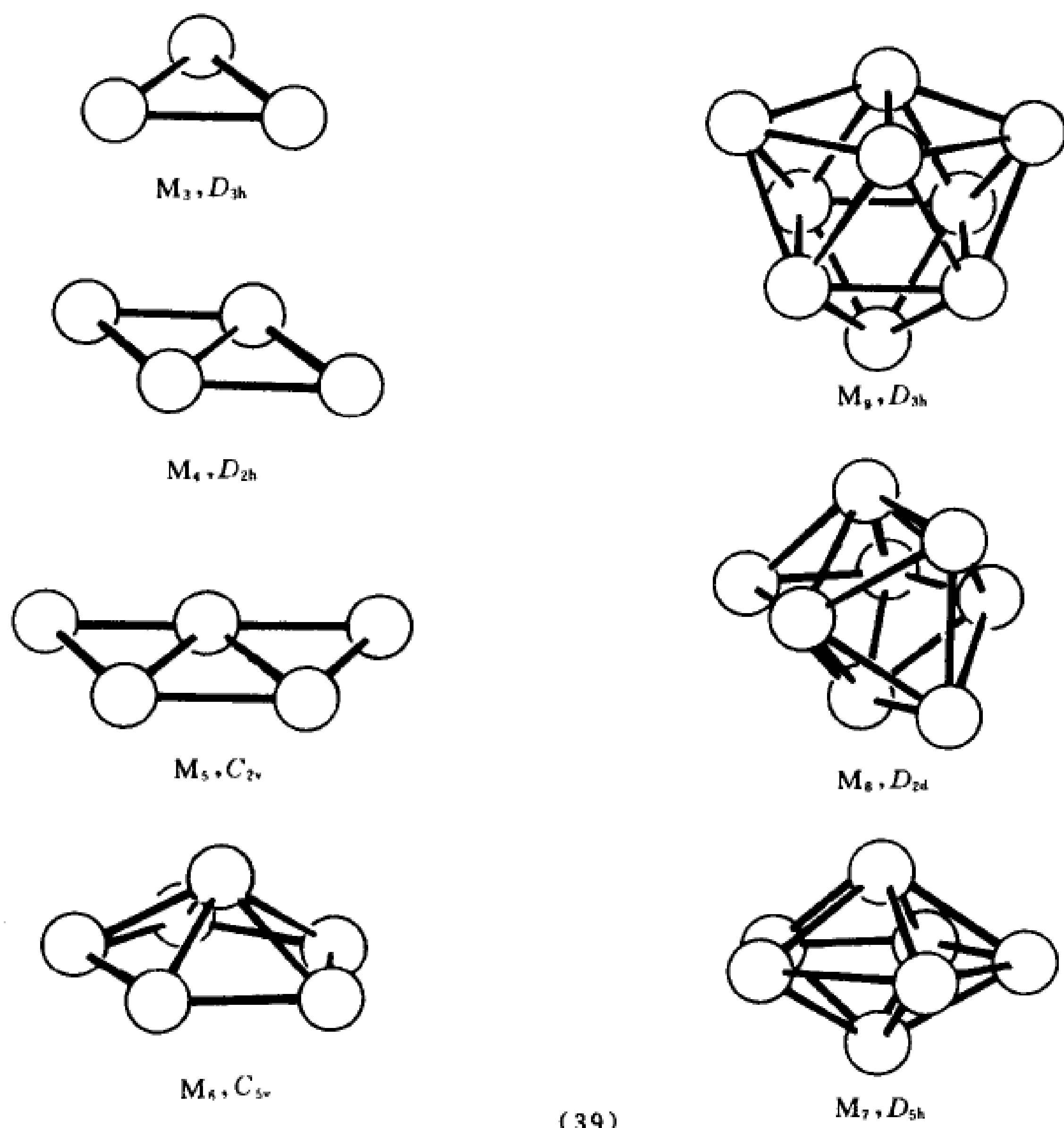
$x^4-6x^3-6x^2-8x-3=0$
3, −1, −1, −1
4.00

表明蝶式四聚体能量最低，是碱金属团簇 $M_4$ 的稳定构型。

**表 8.7 $M_n$ 异构体数目**

| 边数 \ 原子数 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | 1 | | | | | | | |
| 3 | 1 | 2 | | | | | | |
| 4 | | 2 | 3 | | | | | |
| 5 | | 1 | 5 | 6 | | | | |
| 6 | | 1 | 5 | 13 | 11 | | | |
| 7 | | | 4 | 19 | 33 | | | |
| 8 | | | 2 | 22 | 67 | | | |
| 9 | | | 1 | 20 | 107 | | | |
| 10 | | | 1 | 14 | 132 | | | |
| 11 | | | | 9 | 138 | | | |
| 12 | | | | 5 | 126 | | | |
| 13 | | | | 2 | 95 | | | |
| 14 | | | | 1 | 64 | | | |
| 15 | | | | 1 | 40 | | | |
| 16 | | | | | 21 | | | |
| 17 | | | | | 10 | | | |
| 18 | | | | | 5 | | | |
| 19 | | | | | 2 | | | |
| 20 | | | | | 1 | | | |
| 21 | | | | | 1 | | | |
| 总数 | 2 | 6 | 21 | 112 | 853 | 11 117 | 261 080 | 11 716 571 |

$n \geqslant 5$ 以后，异构体的数目急增，确定团簇 $M_n$ 稳定构型的工作量愈来愈大。首先必须将每一个多聚体团簇的异构体找全，不能有遗漏，而求解能级和总能量的过程可编制成计算机程序，由计算机执行，此处不赘述。表 8.7 列出 $n \leqslant 10$ 的 $M_n$ 异构体数目，其中 $n \leqslant 7$ 时按边数分类，$n = 8 \sim 10$，只给出总数目。经过计算，按总能量最低原则，挑选出的最稳定构型列在下面图(39)中，这些结果虽然来自于 Hückel 计算，却与公认为比较可靠的单行列式从头计算的结果相一致，故有一定的参考价值，并有待实验测量结果的检验。另一方面，也应注意到 HMO 确定的结构仅仅是“拓扑”性的，局限于指出原子的连接方式，而不知道键长键角如何。



(39)

### 8.6.3 碳簇

1985 年,Kroto 和 Smalley 领导的研究组在一系列关于石墨的激光蒸发和超声膨胀实验中,记录了产物——碳簇的飞行时间质谱。图 8.10 是(a)低密度载气和(b)高密度载气的谱图。

这两种谱图反映了碳簇分子量分布与蒸发条件的关系,在低密度载气中团簇之间几乎无反应发生,平衡被最大限度地抑制,在 $n=30\sim100$ 的范围中,出现的都是偶数峰,当蒸发发生在高密度载气中时,膨胀被延缓,团簇之间可进行能量交换和反应,相对丰度随之大幅度变化,直到 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 占优势,这表明在众多的碳簇中,$C_{60}$ 和 $C_{70}$ 的稳定性最好。于是,我们首先需要解释和回答以下问题

(1) 中性碳簇中,为什么幻数只取偶数?

(2) 碳簇多面体结构的可能形式是什么?

先回顾一下有关多面体几何学的基础知识，每一多面体均由 $V$ 个点，$E$ 条边和 $F$ 个面组成，它们满足 Euler 公式

$$V+F=E+2 \quad (8-6)$$

假设所有点的支化度相等，等于 $p$，所有面均为 $q$ 边形，则下列关系式成立

$$E=V\cdot p/2,\quad F=V\cdot p/q \quad (8-7)$$

联合(8-6)与(8-7)式，可得

$$V=\frac{4q}{4-(q-2)(p-2)} \quad (8-8)$$

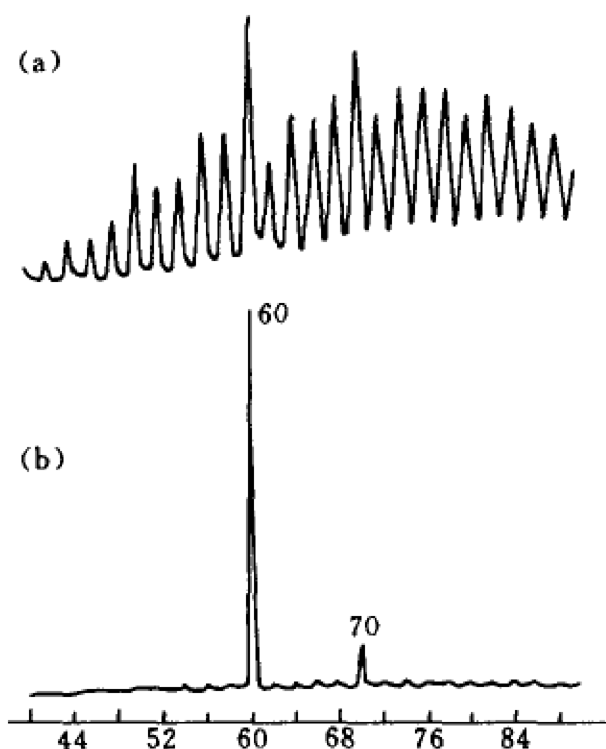



图 8.10 石墨激光蒸发产物的质谱
(a)低密度气体，(b)高密度气体

由此式可推出五组非零的($q$，$p$)正整数，对应于有限的点数，它们代表五种正多面体；另外一组可能的解是：$q=6$，$p=3$ 及 $V=\infty$，对应于由三支化点和六边形面所构成的无限平面，即石墨的结构。

设由石墨生成的团簇中，每一点的支化度仍为 3，但它必须包含非六边形面，否则，石墨仍保持原状。由于五边形共轭分子的常见性仅次于苯型烃，故可以设想碳簇中的面仅有五边形和六边形两种，它们的数目分别以 $F(5)$ 和 $F(6)$ 表示。于是(8-7)式应取下列形式

$$3V=2E,\quad 3V=5F(5)+6F(6) \quad (8-9)$$

它们与 Euler 公式联合，可得

$$F(5)=12,\quad F(6)=V/2-10 \quad (8-10)$$

说明这类三支化且仅包含五边形和六边形面的特征是：(1)必有 12 个五边形，而不论六边形和点的数目多少，(2)点的数目必为偶数，并且 $V\geqslant 20$，因 $F(6)$ 只能为非负整数。这就从几何学上给出了一种可能的解释，中性碳簇的幻数只取偶数。

最小的碳簇满足 $V=20$。$C_{20}$是十二面体，只作为簇合物 $C_{20}H_{20}$ 的笼而存在。应该进一步研究最稳定的 $C_{60}$ 的结构是什么？按照对碱金属团簇的

讨论，需求出 $C_{60}$的异构体数目：1812，然后逐一计算总能量，挑出能量最低的，确定其构型。与此同时，凭借经验和推测，也能相当准确地指出 $C_{60}$的结构。

已知 $C_{20}$是最小的碳簇，具有十二面体构型，它与二十面体双向(dual)对应，前者的点对应后者的面，前者的面又对应着后者的点。将二十面体(构型 15)的 12 个五支化点切除，产生了 12 个五角面，原有 20 个三角面则都变成了六角面，这就是 $C_{60}$的一种异构体，长期被认为是可能的结构，最近已被实验证实。图 8.11 给出了切角示意及 $C_{60}$在不同侧面的立体结构图形，其外形酷似足球，故亦称足球烯(Buckminsterfullerene)。

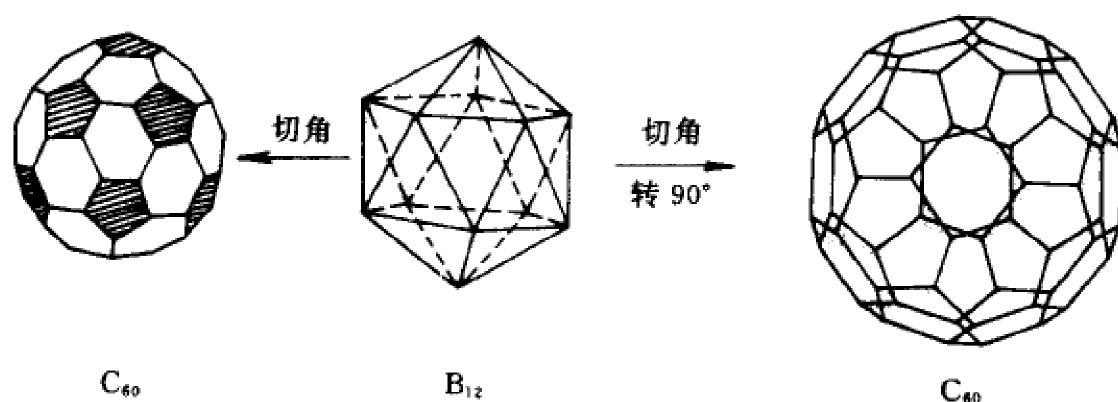



图 8.11 $C_{60}$的立体结构

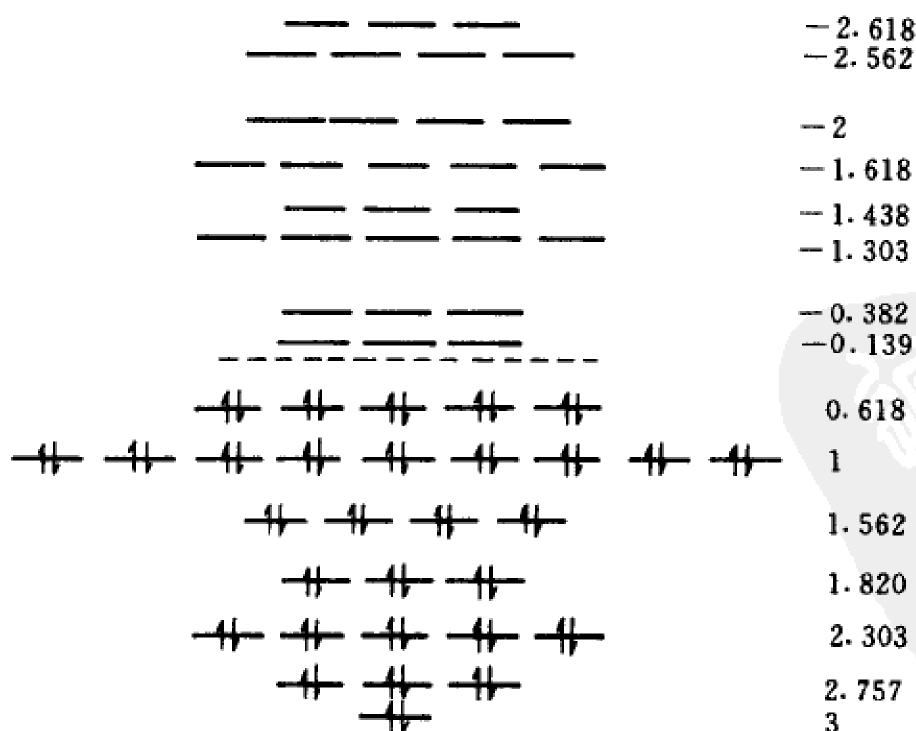



图 8.12 $C_{60}$的 $\pi$ 能级图

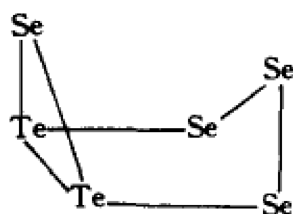
早在 1973 年，两个俄罗斯学者 Bochvar 与 Galpern，以及在 1980 年，另

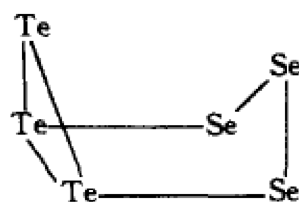
一美国学者 Davidson 先后发表了 $C_{60}$的 $\pi$ 分子轨道能级，其中 30 个为成键分子轨道，容纳了 60 个 $\pi$ 电子，形成闭壳层稳定结构，成为发现 $C_{60}$及预言其结构的先导。图 8.12 给出了它的能级图。

## 习 题

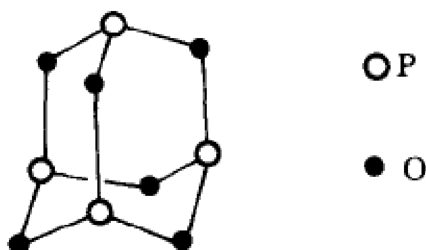
1. 若将 $CH_4$，$C_2H_6$ 及 $C_3H_8$ 看作多面体碳烷的特例，“笼”实体分别是一个点（碳原子），一个 C—C 键和一条 C—C—C 链，试由 $4n-L$ 规则计算它们的成键分子轨道数及价电子数。推广于烷烃同系列 $C_nH_{2n+2}$，结果如何？

2. 已知 S，Se，Te 同属 VIA 族，根据 $S_6$ 具有环状结构，应用 $4n-L$ 规则推测 $Te_2Se_4^{2+}$，$Te_3Se_3^{2+}$ 离子的可能构型是：




3. 已知 $P_4$ 具有四面体构型，说明 $P_4O_6$ 具有以下构型是符合八隅体或 $4n-L$ 规则的。



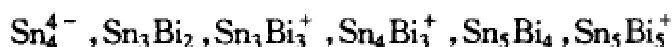

4. 对于巢型和网型的笼结构，若以一条线替代 B—H，B—B 及 BHB 键，以一个深色三角面（见构型 15 与 16）替代 BBB 三中心键，试绘出 $B_4H_9$ 的两个异构体（17）及 $B_5H_9$ 的四种异构体（18）的价键构型，检验每一 B 原子是否是三价。

5. 根据（8－2）式求出 $B_5H_{11}$，$B_6H_{10}$，$B_6H_{12}$，$B_7H_{11}$的异构体数组、笼键数及分子键数和价电子数。

6. 根据（8－3）式检验表 8.1 所列封闭型硼烷（$s,t,y,x$）数组、笼键数及分子键数是否正确。

7. $B_6H_6^{2-}$ 属于点群 $O_h$，试问参与成键的价原子轨道可分成几个等价组，请计算每一等价原子轨道组的特征标，并应用第四章的方法求出它们的约化结果（一些不可约表示之和）。

8. 下列诸团簇的价电子数各是多少，据此请预测它们的几何构型。



$Sn_4^{4-}$，$Sn_3Bi_2$，$Sn_3Bi_3^+$，$Sn_4Bi_3^+$，$Sn_5Bi_4$，$Sn_5Bi_5^+$

9. 你能否用一种最简单的模型来说明表 8.3，为什么相同构型的过渡金属簇合物

比主族簇合物的价电子数多 $10n$。(提示:可否将 $d$ 轨道看作内壳层?)

**10.** 请分别根据(1)簇合物的分子式,(2)缺电子化合物成键规则,计数表 8.4 所列簇合物的价电子数。

**11.** 按照题 10 相同的要求,检验表 8.5 所列五个稠合簇合物的价电子计数结果。

**12.** 试就有机金属簇合物 $A_{n-m}M_m$ 的三支化、封闭型和巢型的三种类型,各举出两个实例,分别由分子式和表 8.6 的公式计算它们的价电子数,检验两者是否一致。

**13.** 请应用(8-5)式和表 8.6 详细计算 $Os_5S_2(CO)_{14}H_2$(32),$Mn_3(CO)_{10}B_2H_7$(33)及 $Co_3(C_5H_5)_3B_4H_4$(34)的价电子数,并与由分子式计算的结果核对。

**14.** 按题 13 的要求,计算夹心化合物(35),(36),(37)的价电子数。

**15.** 团簇 $M_5$(M=Li,Na,K)有 21 种异构体,试给出它们的拓扑构型——不同连接方式的 $M_5$。

**16.** 中性碳簇中,为什么幻数只取偶数?

**17.** 请不用数学推导,简单说明为什么球状碳簇会包含五元碳环?



# 第九章　固　　体

前面讨论的几乎都是分子的成键问题。如果说分子是由有限数目的原子或基团结合起来的，那么，当分子不断增大，或物理条件改变时，就会出现一种新的形态——固体。广而言之，固体也是分子，具有无限延伸的周期结构，以原子或基团（分子片断）为其重复单元，是长链聚合物（聚乙炔、聚乙烯）、片状聚合物（石墨、合成膜）及晶体（金刚石、金属）的极限模型。根据性质与结构关系的总结，已将固体的成键划分为四种理想形式

(1) 离子（极性）键，存在于离子晶体中，如 NaCl 或 $CaF_2$；

(2) 共价键，如金刚石中的 C—C 键，与乙烷中的 C—C 键长相同。电子的活动范围小，符合定域键模式；

(3) 金属键，电子离域于整个晶格，使金属成为导体；

(4) 弱键，包括氢键和 van der Waals 键，存在于稳定分子之间。例如 $Cl_2$ 的晶体中有两种键长：分子内键长 199pm，分子间键长 334pm，后者为 van der Waals 键。

它们之间的界限有时是模糊的，我们主要讨论(2)与(3)，它们本质上都是共价键，可以统一地处理。

人们熟知，90%的元素和大部分的无机化合物在常温下均为固体，金属、合金、复合物、水泥、矿物及其产品被广泛应用于人类生活，有机聚合物用于衣着，有机导体和三元无机超导体的特殊电磁性质等吸引人们从电子运动水平上对固体的性质和结构的关系作更深入的研究，首先涉及的是成键模式的描述。

当分子中的原子支化度≤4 时，除平面共轭分子外，它们都符合双中心成键模式，电子可视为定域于相互连接的原子对区域内；但当存在比四度支化大的原子时，必有三中心键形成，其价电子的活动范围随之增大，定域于三个连接原子之间，且仍符合八隅体规则。典型的金属结构是体心立方(b c c)、面心立方(f c c)和六方密堆积(f c p)，如图 9.1 所示。其中，每个原子的近邻原子数分别为 14，12 及 12。以碱金属为例，每个原子只有一个 $s$ 价轨道或一个 $s$ 电子参与成键，这种支化度大于价原子轨道数的结构特征，排除了用常见的定域键（双中心和三中心键）来描述金属键的可能性，因为

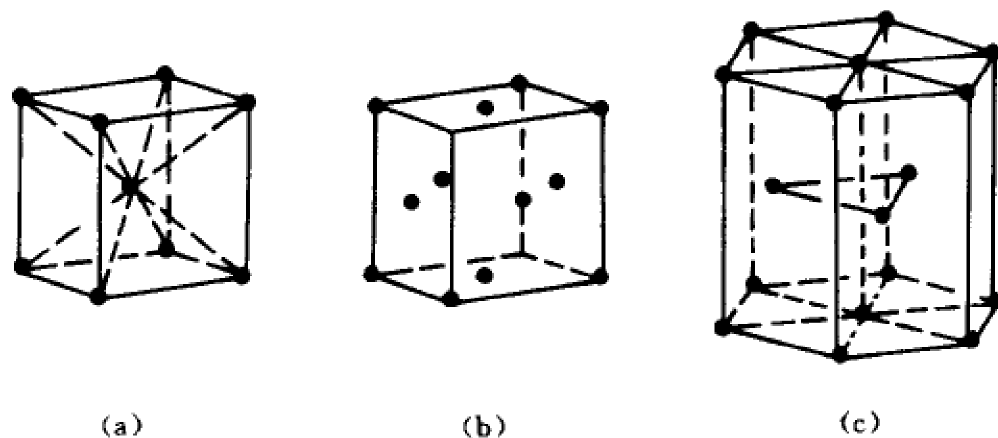



图 9.1 典型的金属结构
(a)体心立方(Li,Na,K),
(b)面心立方(Al,Ni,Cu),
(c)六角密堆积(Mg,Zn)

电子是高度离域的。与此同时,单电子的能级和分子轨道的概念却仍然适用。随着分子结构的有规则延伸和扩张,能级增多、密集,逐渐转变为能带,分子轨道成为晶体轨道,由此派生出的各种概念和研究方法的变化,提供了从分子步入固体的通道。

# §9.1 长链分子中的电子

## 9.1.1 模型分子

我们用$(R)_n$代表由重复单元$R$构成的$n$-聚合物的分子式,$R$可以是原子或分子片断。设$R$是等距离分布的,当$n$有限时,它们是一些等边长的环;当$n\to\infty$时,直链聚合分子的端基的作用越来越小,分子行为与环形链无异。图 9.2 给出一些低聚体的图形(参看图 6.3)。

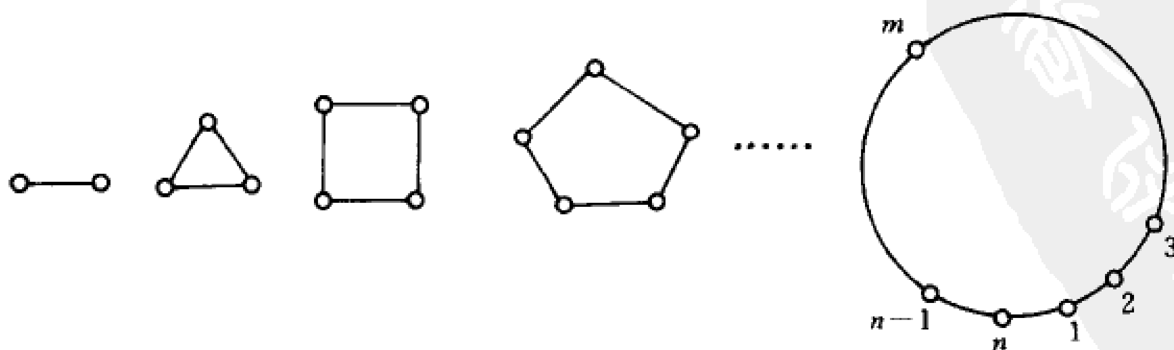



图 9.2 $(R)_n$ 的结构

这一模型结构赋予低聚分子单轴旋转群$C_n$的对称性,旋转轴通过重

心垂直分子平面;绕此轴转动 $2\pi/n$ 的整数倍为对称操作,对称操作数目为 $n(m=1,2,3,\cdots,n-1,n)$,且满足

$$R(n+m)=R(m) \tag{9-1}$$

$R(m)$代表有序的第 $m$ 个重复单元,也代表转动角度为 $m\frac{2\pi}{n}$的对称操作 $C_n^m$。当 $n\to\infty$时,无穷大圆的转动与平移无异。一般而言,平移操作不构成点群,$C_\infty$代表一维平移群。

### 9.1.2 $C_n$ 群

$C_n$ 群包含 $n$ 个对称操作 $C_n^m(m=1,2,\cdots)$,满足可交换性(4-6)式,属于 Abel 群。它的恒等元素和逆元素分别是

$$I=C_n^0=C_n^n,\quad (C_n^m)^{-1}=C_n^{-m} \tag{9-2}$$

式中 $C_n^m$ 指绕 $n$ 重轴逆时针转 $m\frac{2\pi}{n}$角,$C_n^{-m}$ 则是顺时针转相等角。每一元素自成一类,不可约表示都是一维的,它们是用以模拟(4-6)式或(9-1)式中对称操作行为的一种数学函数。根据我们先前对角动量的讨论,角动量本征函数符合这一要求,即

$$c_n^m(p)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},\quad \varphi=\varphi_p=\frac{2p\pi}{n}\qquad (p=1,2,\cdots,n) \tag{9-3}$$

角度 $\varphi$ 由量子数 $p$ 决定。于是,对于每一确定的 $p$ 值,通过(9-3)式就可给出一组 $c_n^m(p)$,构成 $C_n$ 群的一个不可约表示。因为是一维表示,表示本身就是特征标。$C_n(n\leqslant4)$群的特征标已在第四章附录中给出。

根据第四章定理 4,群的不可约特征标满足正交归一化条件,在复数情形下,定理表示为

$$\frac{1}{n}\sum_{m=1}^{n}c_n^m(p)^*c_n^m(p')=\delta_{pp'},c_n^m(p)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi_p} \tag{9-4}$$

可以检验,$C_2$ 等群的特征标表,无一例外地符合(9-4)式。即使对于一般的 $C_n$ 群,将(9-3)式代入(9-4)左端,经数步运算,也易证明其成立。

分子$(R)_n$ 的各个重复单元 $R$ 上的同类原子轨道构成一组等价原子轨道,设为 $\phi_m(m=1,2,\cdots,n)$。在 $C_n$ 群作用下一般给出可约表示,经过组合可以得到不可约的群轨道,处理方法在前数章中多次应用过,即利用(9-3)式为组合系数

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m c_n^m(p)\phi_m = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m e^{im\varphi_p}\phi_m \tag{9-5}$$

在§6.1中,曾设 $\phi_m$ 是正交归一化的。由此,容易证明 $\psi_p$ 也是正交归一化的,即

$$\int \psi_p^* \psi_{p'} d\tau = \delta_{pp'} \tag{9-6}$$

于是,采用 $\psi_p(p=1,2,\cdots,n)$ 为基函数进行变分运算求能量近似值时,$n$ 阶久期方程约化为 $n$ 个一阶方程,即

$$E_p = \int \psi_p^* \hat{H} \psi_p d\tau \tag{9-7}$$

考虑到§6.1中的规定:$H_{mm'} = \int \phi_m^* \hat{H} \phi_{m'} d\tau = \beta$, $m' = m \pm 1$(邻接原子);否则 $H_{mm'}=0$,以及 $H_{mm}=\alpha$,则经过计算可得

$$E_p = \alpha + 2\beta\cos\varphi_p \tag{9-8}$$

它与(6-28)式相同,但本节从群轨道出发,先求出分子轨道后再求能量;同时保留 $\alpha$ 与 $\beta$ 参数的原始形式。

根据(9-3)式中的 $\varphi_p$ 量子化形式,可以推出

$$\cos\varphi_{n-m} = \cos\left(2\pi - \frac{2m\pi}{n}\right) = \cos\frac{2m\pi}{n} = \cos\varphi_m \tag{9-9}$$

表明当 $m \neq n$ 及 $m \neq n/2$ 时,能级 $E_p$ 是二重简并的,对应于量子数 $p=m$ 及 $p=n-m$,由于三角函数的周期性质,$p=n-m$ 与 $p=-m$ 是等效的,故 $p$ 的取值可改为

$$p = \begin{cases} 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm\left(\frac{n}{2}-1\right), \pm\frac{n}{2} & (n\text{ 为偶数}) \\ 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm\frac{n+1}{2} & (n\text{ 为奇数}) \end{cases} \tag{9-10}$$

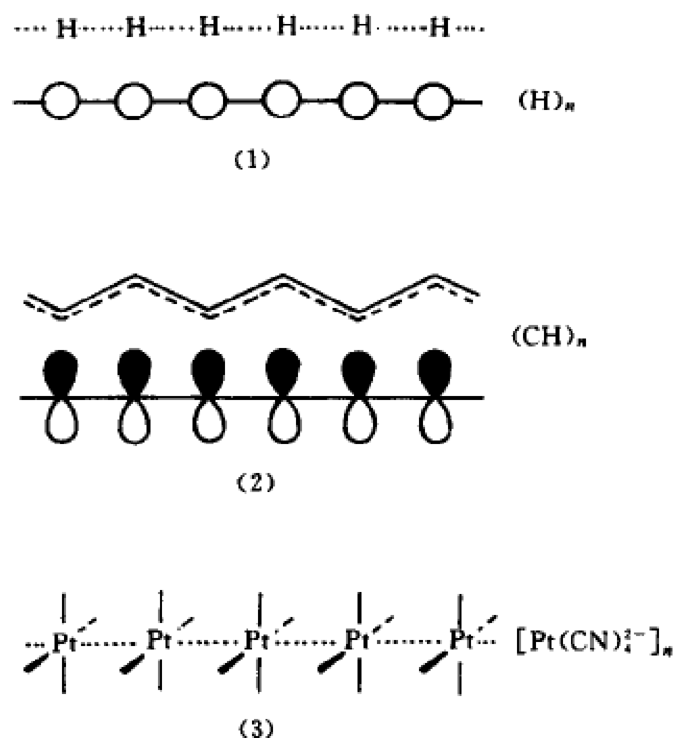
按(9-5)式写出的简并分子轨道:$\psi_p$ 与 $\psi_{-p}$ 是复函数,它们可以重新组合为实函数 $\psi^c_{|p|}$ 与 $\psi^s_{|p|}$

$$\psi^c_{|p|} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_p + \psi_{-p}) = \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_m \cos\frac{2m|p|\pi}{n}\phi_m$$

$$\psi^s_{|p|} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_p - \psi_{-p}) = \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_m \sin\frac{2m|p|\pi}{n}\phi_m \tag{9-11}$$

### 9.1.3 能级与能带

让我们考虑模型分子几种实际的或假想的类型，重复单元 $R=\mathrm{H}$, CH 及 $[\mathrm{Pt(CN)}_4^{2-}]$，分别由 H 原子的 1$s$ 原子轨道，C 原子的 $p_\pi$ 原子轨道以及 Pt 上的某一个 $d$ 原子轨道沿着链的一维方向成键，它们的能级和分子轨道统一地由(9-8)，(9-11)或(9-5)式表达。图 6.3 曾经给出环多烯低聚物的能级图，图 9.3 同样画出 $(\mathrm{H})_n$ 的能级和分子轨道位相图，用深浅色的圆圈标明正负位相。



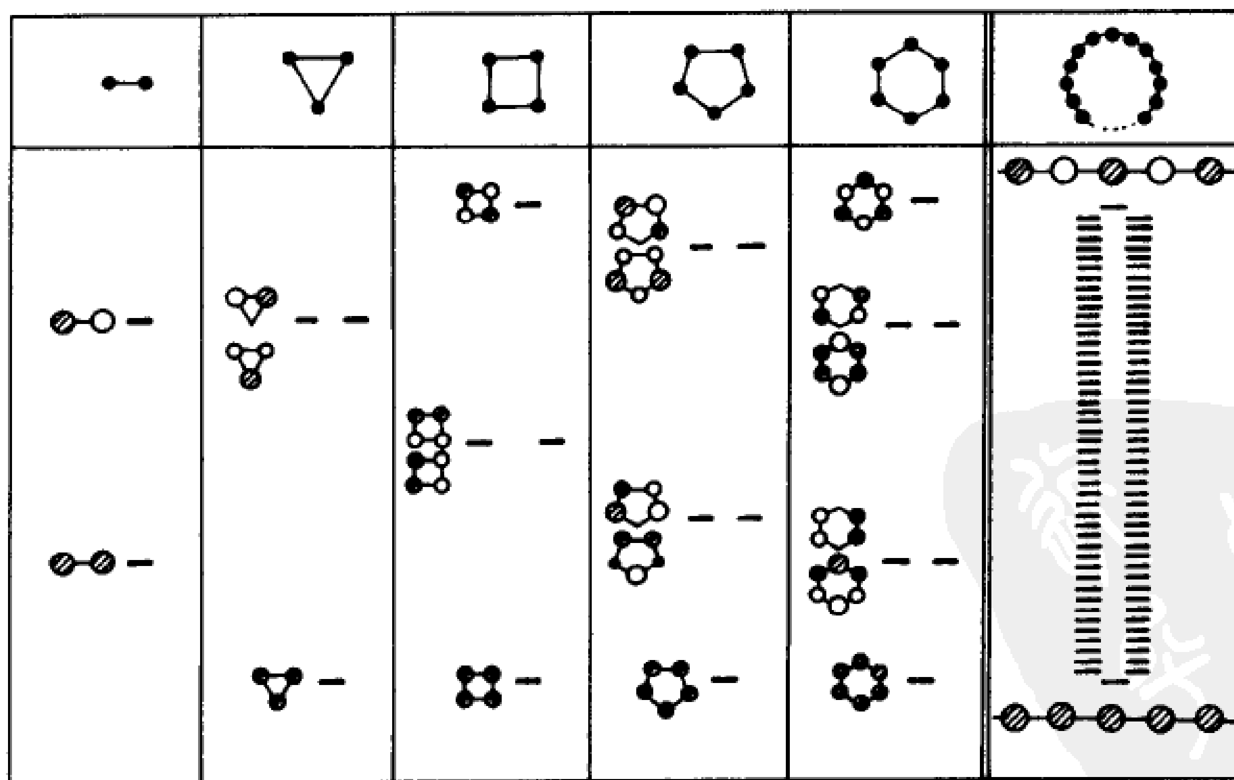



图 9.3 $(\mathrm{H})_n$ 的能级和分子轨道

由此看出，对于偶数个原子的分子链，除最低和最高能级外，其余都是二重简并的；奇数链则只有最低能级是非简并的，节面数随能量升高而增

加。对于无限长链$(H)_\infty$,情况也是这样,最低能级的分子轨道无节面,最高能级分子轨道有最大数目的节面,中心能级二重简并,节面数随能量的升高而增加。根据第六章定理1,能级分布限于$\pm 2\beta$之间,随着链长无限地增大,接近无数的二重简并能级密集于间隔$2\beta$与$-2\beta$中,形成能带,如图9.3最后一格所显示的。

# §9.2 能带和Bloch函数

## 9.2.1 Bloch函数

晶体中的单胞(重复单元)用三维基矢$(\overline{a}_1,\overline{a}_2,\overline{a}_3)$表征,平面晶格用二维基矢$(\overline{a}_1,\overline{a}_2)$表征,而无限长的环形链的重复单元$R$只需用一维基矢$a$表征,$a$就是相邻重复单元$R$之间的距离——键长。图9.4示范这三种基矢。晶体中任一格点的位矢$\overline{r}$均可表作基矢的线性组合,系数为整数

$$\overline{r}=l\,\overline{a}_1+m\,\overline{a}_2+n\,\overline{a}_3 \tag{9-12}$$

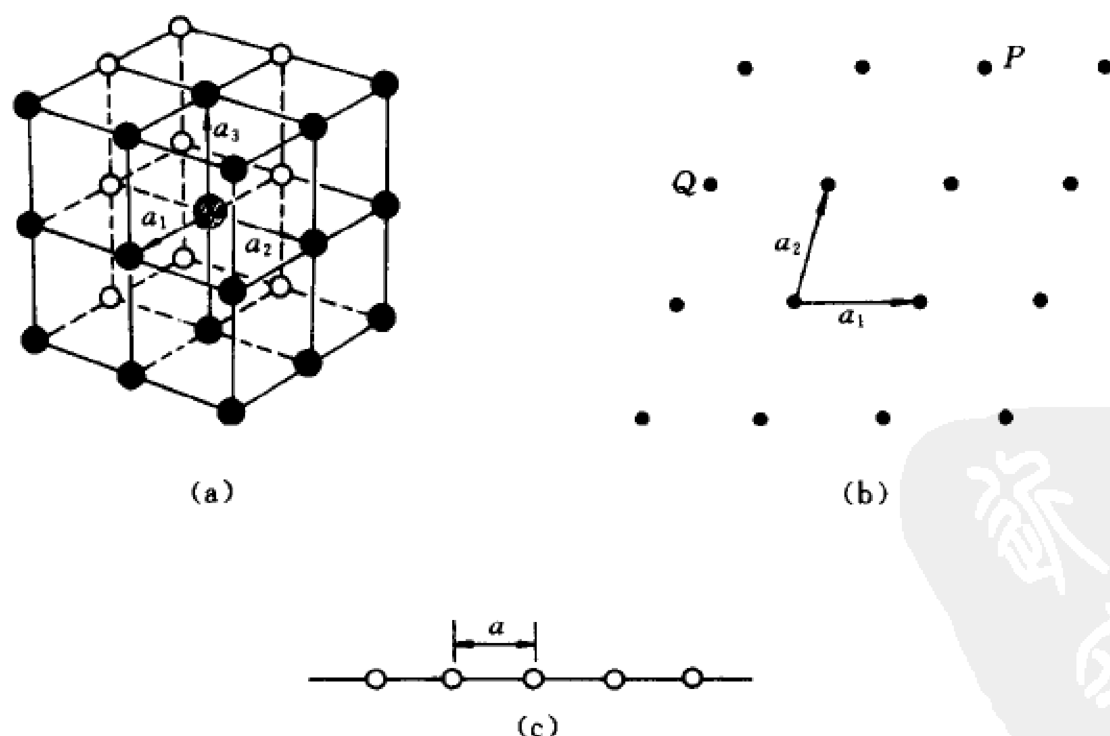



图9.4 基矢

(a)三维简单立方晶体,(b)二维单斜晶系,(c)一维无限长聚合物

例如二维单斜晶系(b)的点:$P=\overline{a}_1+2\overline{a}_2$,$Q=-\overline{a}_1+\overline{a}_2$。一般地,$l\,\overline{a}_1+m\,\overline{a}_2+n\,\overline{a}_3$对应一平移操作,因为沿基矢三个方向分别平移$l$,$m$及$n$

个单位时,晶体不变。全部平移操作的集合构成平移群。

一维的平移操作用 $ma$ 表征,因一维平移群与 $C_\infty$ 群无异,前面关于 $C_n$ 群的结论均可搬过来应用,但在表述上,必须采用平移群的术语和习惯。在 $C_n$ 群中,基元的转动操作是 $2\pi/n$,它的整数倍 $\varphi_p$: $p(2\pi/n)$给出不可约表示,其中 $p$ 起了分类(量子数)的作用。考虑一维平移群,基元平移是 $a$,其倍数 $ka$ 应代替 $\varphi_p$,即

$$\varphi_p = ka, \quad k = \frac{2p\pi}{na} \tag{9-13}$$

于是,$k$ 表征平移群的不可约表示的类别,在对$(R)_n$ 的处理中起着量子数的作用。

经过这一代换后,其函数(9-5)式取以下形式,其中角标 $p$ 也被换成 $k$

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m e^{ikma}\phi_m \tag{9-14}$$

称为 Bloch 函数。它提供一维链$(R)_n$ 中一组等价原子轨道的群轨道,如果只有一组等价原子轨道参与成键,则它就代表分子轨道,但应称为晶体轨道。能带公式(9-8)式则变成下列形式

$$E(k) = \alpha + 2\beta\cos ka \tag{9-15}$$

## 9.2.2 $k$ 的意义

在前一节中,我们已经讨论过$(H)_n$ 的能级和分子轨道的变化与节面的关系,那时,能级及分子轨道公式(9-8)及(9-5)或(9-11)式均以 $\varphi_p$ 或 $p$ 表征,现在仅仅是换上 $k$ 表征而已,故很容易进行相同的推理。

容易得知,$k$ 的绝对值可用来计数晶体轨道的节面和排序能级。当 $\beta<0$ 时,$k=0$ 代表能量最低的全同位相的成键轨道,$E(0)=2+2\beta$;$k=\pi/a$ 代表最高能级 $E(\pi/a)=\alpha-2\beta$,对应于全反位相的反键轨道,即

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m e^0 \phi_m = \frac{1}{\sqrt{n}}[\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \cdots + \phi_n]$$

$$\psi_{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m e^{im\pi}\phi_m = \frac{1}{\sqrt{n}}[-\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \cdots + \phi_n] \tag{9-16}$$

与 $p$ 的有限取值范围相类似,$k$ 的取值范围为

$$-\frac{\pi}{a} \leqslant k \leqslant \frac{\pi}{a} \text{或} |k| \leqslant \frac{\pi}{a} \tag{9-17}$$

超过这一范围，能带将周期性地重复。来源于能带公式(9－15)中每个单值的 $E$ 对应于多个 $k$ 值，而(9－17)式所表征的 $k$ 值范围内就已包含全部能带信息，这个范围就称为第一布里渊(Brillouin)区。

在第一布里渊区，$k$ 的可能取值是 $n$ 个，由对应的 $p=0, \pm 1, \cdots$ 来确定。根据(9－13)式，可定义 $b=2\pi/a$ 作为 $n$ 个 $k$ 矢量的基矢

$$k=\left(\frac{p}{n}\right)b, \quad ab=2\pi \tag{9-18}$$

其中，$p/n$ 代表矢量 $k$ 的长，这 $n$ 个 $k$ 矢量(一维)等距离排列，构成的集合称倒格矢空间，因基矢 $b$ 与基矢 $a$ 形式上为倒数关系而得名。

在能带的底部附近，$E=\alpha+2\beta$ 或 $k=0$，这时，可将 $E(k)$ 在 $k=0$ 处展开成 Taylor 级数，只保留到平方项。根据(9－15)式有

$$\lim_{k\to 0}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}=\lim_{k\to 0}(-2\beta a\sin ka)=0$$

$$\lim_{k\to 0}\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}=\lim_{k\to 0}(-2\beta a^2\cos ka)=-2\beta a^2$$

故有

$$E(k)=(\alpha+2\beta)-\beta(ka)^2=E(0)-\left(\frac{p\pi}{n}\right)^2(4\beta) \tag{9-19}$$

这说明，电子能量除去常数位移 $E(0)$ 外，很像自由电子。因在长为 $na$ 的一维箱中，自由粒子的平均平方动量由(1－62)式确定。采用现有符号，为下列形式

$$\langle p^2\rangle=\left(\frac{p\pi\hbar}{na}\right)^2$$

于是(9－19)式的第二项可表示为

$$\left(\frac{p\pi}{na}\right)^2 4\beta=\frac{\langle p^2\rangle}{2m^*}, \qquad m^*=\frac{\hbar^2}{8\beta} \tag{9-20}$$

$m^*$ 为有效质量。回忆 de Bloglie 公式(1－17)，$1/\lambda$ 相当于波矢，与动量有关，于是(9－19)式的 $\pm k$ 常称为波矢。量子数为 $\pm k$ 的电子具有相同的能量并以相反的方向在晶体中传播。

### 9.2.3 能带

我们曾经用图 9.3 描述出$(\mathrm{H})_n$ 的 $1s$ 能带。晶体中的所有能带均确定

于 $k$,$E=E(k)$,但不一定都能用简单的解析函数描述,故普遍地采用了画图方法,以 $k$ 为横坐标,$E(k)$为纵坐标,画出能带曲线。由于 $E(k)=E(-k)$,表明相对于 $k=0$,曲线是对称的,故只需画出一半。图 9.5 给出了能带(c),称能带结构曲线,同时也给出了另外两种常遇到的能带表征方式(a,b)。$k=0$ 处的点,称带底或带中心;$k=\pi/a$ 处称带顶,两者能量差的绝对值,称带宽。

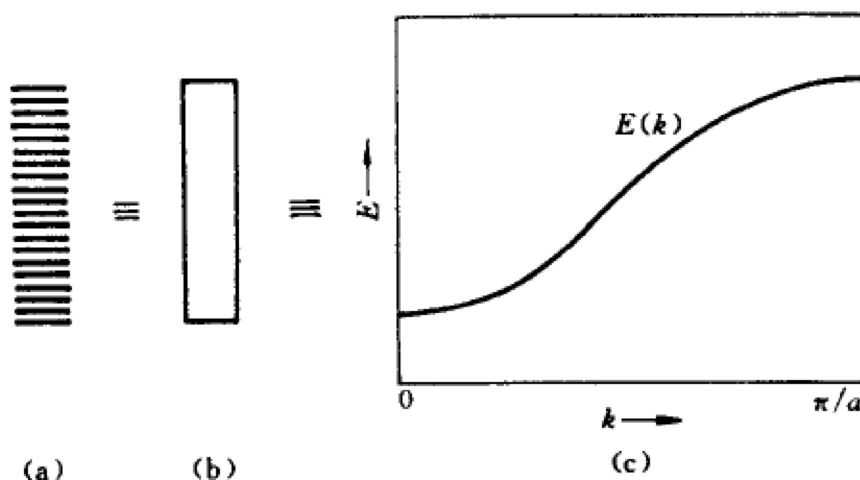



图 9.5 能带图示

(a)能级序列,(b)能带范围,(c)能带曲线

基于(9-15)式,带宽等于 $4|\beta|$。$\beta$ 与价原子轨道及键长有关。键长越短,原子轨道重叠越大,则$|\beta|$越大,能带变宽。虽然,能带的实际结果来自各种计算方案,不尽相同,但以上定性结论却是普遍适用的。图 9.6 是$(H)_n$ 在三种键长下的能带结构,说明了带宽与键长的关系。

能带结构并非在任何情况下都是曲率向上的。象$(H)_n$ 中的 $1s$ 带和$(CH)_n$ 中的 $p_\pi$ 带那样有$E(0)<E(\pi/a)$。若考虑到 $p_\sigma$ 的能带,则与(9-16)式有相同组合系数的晶体轨道中,带中心对应于全反键轨道,而带顶则对应于全成键轨道,故有 $E(0)>E(\pi/a)$,为曲率向下,如图 9.7 所示。它来源于晶体轨道中相邻原子轨道的标准位相给出同位相重叠还是反位相重叠,而有 $\beta<0$ 或 $\beta>0$ 之分。若 $z$ 轴选作一维聚合链方向,易知 $s$,$p_\pi(p_x,p_y)$原子轨道的 $\beta<0$,$p_\sigma$,$p_z$ 原子轨道的$\beta>0$。对于过渡金属原子的 $d$ 原子轨道,同样容易判断 $d_\sigma(d_{z^2})$及 $d_\delta(d_{xy},d_{x^2-y^2})$能带是曲率向上的($\beta<0$),而 $d_\pi(d_{xz},d_{yz})$带是曲率向下的。图 9.8 给出了 $d$ 轨道形成的晶体轨道在带心和带顶处的位相变化。带宽次序是 $d_\sigma>d_\pi>d_\delta$。

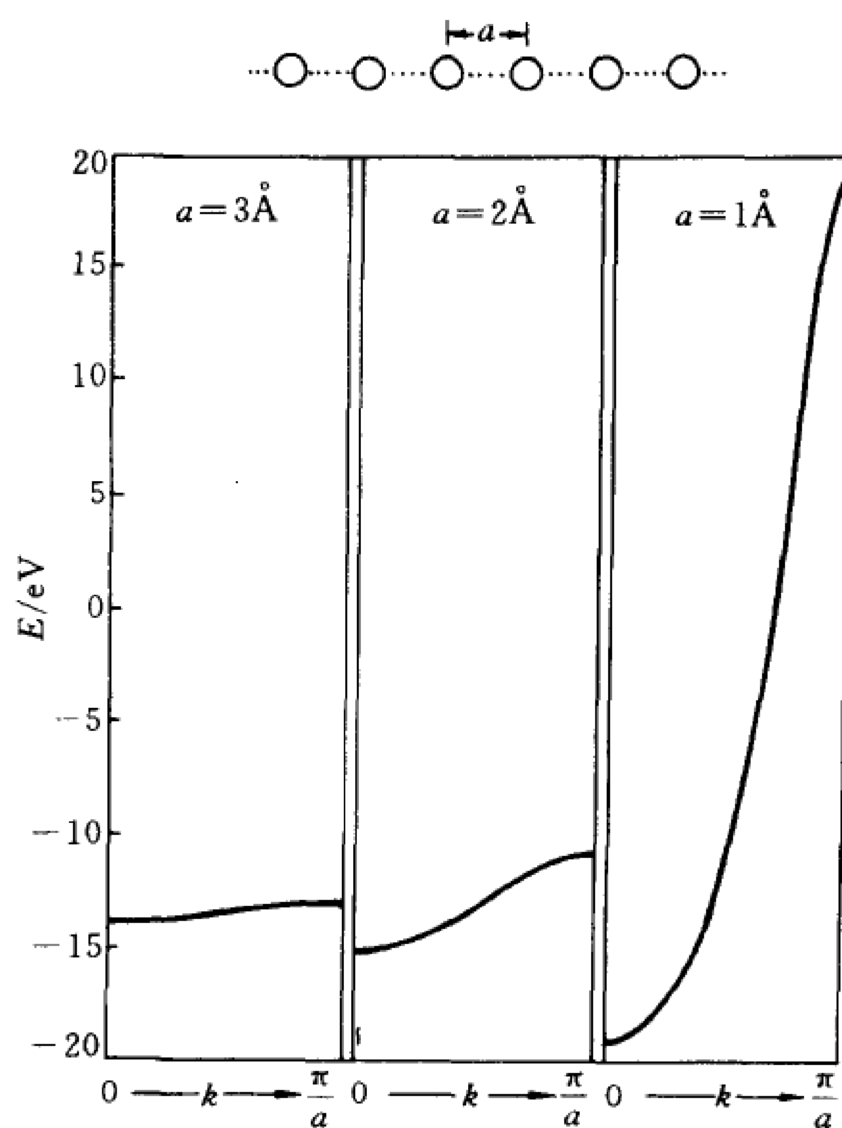



图 9.6 推广 Hückel 方案(EHMO)计算的$(H)_n$在三种键长下的能带结构

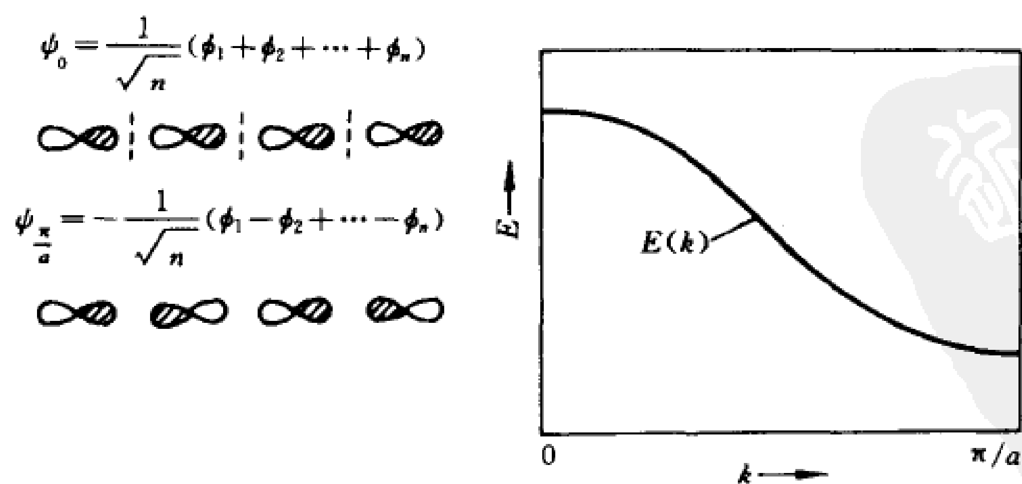



图 9.7 曲率向下的能带结构

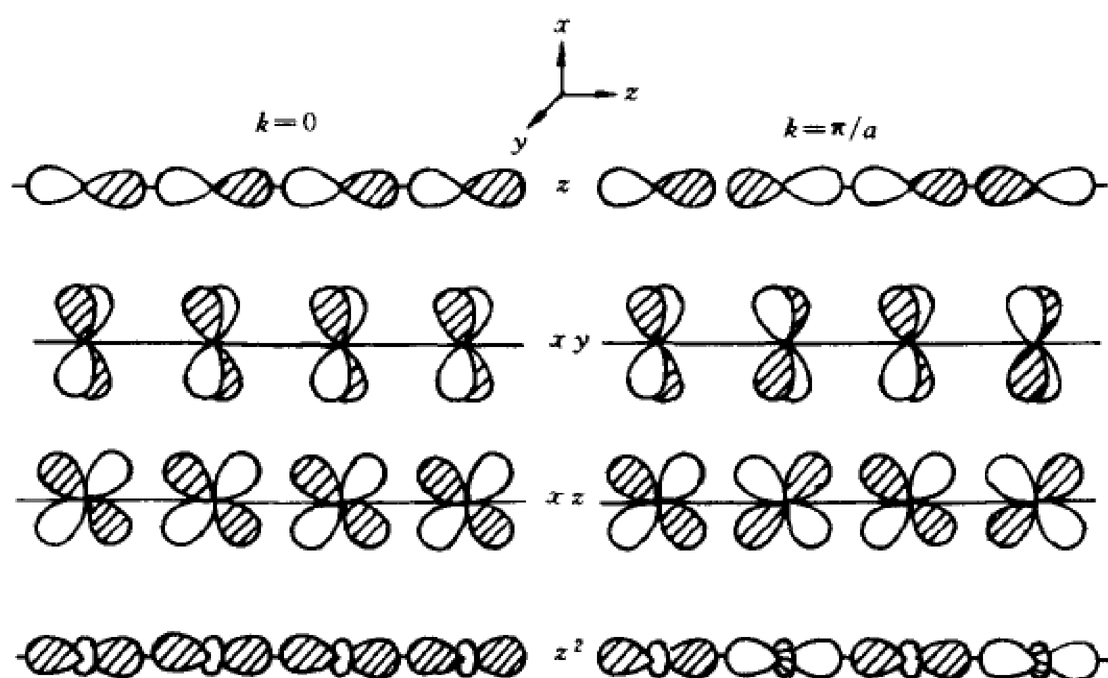



图 9.8 $d$ 能带的带心及带顶晶体轨道

## §9.3 一般的聚合链

### 9.3.1 能带结构

前面讨论的一维聚合链$(R)_n$，局限于每一个 $R$ 上只有一个原子轨道参与成键，如$(\mathrm{H})_n$。除 H 外，重复单元 $R$ 上可能有多个价轨道参与成键，它们可以是几个原子轨道，或与之等价的其他形式：如杂化轨道、群轨道或分子轨道等。如不考虑价轨道之间的相互作用，则对应每一种价轨道就有一组($n$ 个)Bloch 函数(9－14)式，确定一条能带；能带的数目与价轨道的种类数目相同。这种能带结构的获得，仅仅是$(\mathrm{H})_n$ 处理方法的简单重复，不会增添新的麻烦。但若计及不同价轨道之间的作用，则要进行变分运算。我们熟知，这种相互作用存在于同一对称类别的不同价轨道之间，如 $s$ 与 $p_z$ 都是轴向对称类($\sigma$ 轨道)，两相邻单元中的共振积分不为零。

$$\int (s)_m \widehat{H} (p_z)_{m+1} \mathrm{d}\tau \neq 0$$

于是，简单的 Bloch 函数

$$\psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m \mathrm{e}^{ikma} (s)_m, \quad \psi_k^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m \mathrm{e}^{ikma} (p_z)_m \tag{9-21}$$

需经过重新组合

$$\psi_k = c_1\psi_k^{(1)} + c_2\psi_k^{(2)}$$

$$E_k = \int \psi_k^* \widehat{H}\psi_k \mathrm{d}\tau \Big/ \int \psi_k^* \psi_k \mathrm{d}\tau \tag{9-22}$$

从系数 $c_1$ 与 $c_2$ 的最优值条件可导致求解下列久期方程

$$\begin{vmatrix} H_k^{11} - E & H_k^{12} \\ H_k^{21} & H_k^{22} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{9-23}$$

其中

$$H_k^{11} = \int \psi_k^{(1)*} \widehat{H}\psi_k^{(1)} \mathrm{d}\tau, \qquad H_k^{12} = \int \psi_k^{(1)*} \widehat{H}\psi_k^{(2)} \mathrm{d}\tau \tag{9-24}$$

$H_k^{21}$ 和 $H_k^{22}$ 的形式类似。将(9－21)式代入,可以继续化简。有兴趣的读者可以自己试算。

回想讨论双原子分子时,曾考虑 $2s$ 与 $2p_z$ 的相互作用是怎样影响能级次序。这里的情况是相类似的,差别仅仅是现在用相应的 Bloch 函数(9－14)式代替了那时的 $s$ 与 $p_z$ 轨道。人们熟知,在能级相近和轨道重叠大时,这种作用就变得重要而不可忽略。

让我们举出一个假想的 $(R)_n$ 链,$R=\mathrm{Li}$(锂的真实晶体为体心立方),有四个价原子轨道:$s$, $p_\sigma(p_z)$ 及 $p_\pi(p_x, p_y)$,四条能带的结构如何呢?当键长 $a$ 比较大时,轨道重叠较小,将产生四条窄带,参照图 9.6 和图 9.7,可

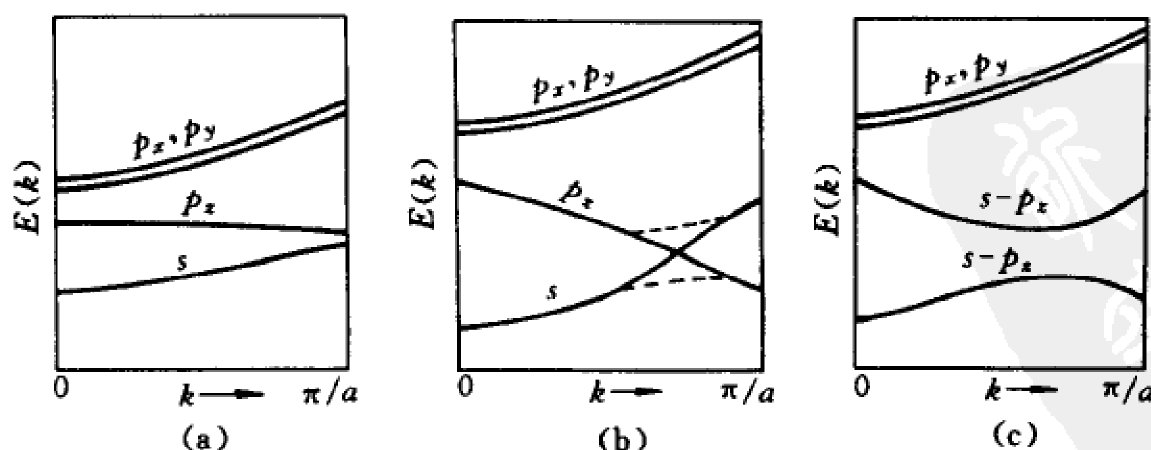



图 9.9 键长变化时能带结构示意图

(a)键长较长,$s$ 和 $p_z$ 重叠小;

(b)键长缩短,$s-p_z$ 作用增大,但忽略其影响;

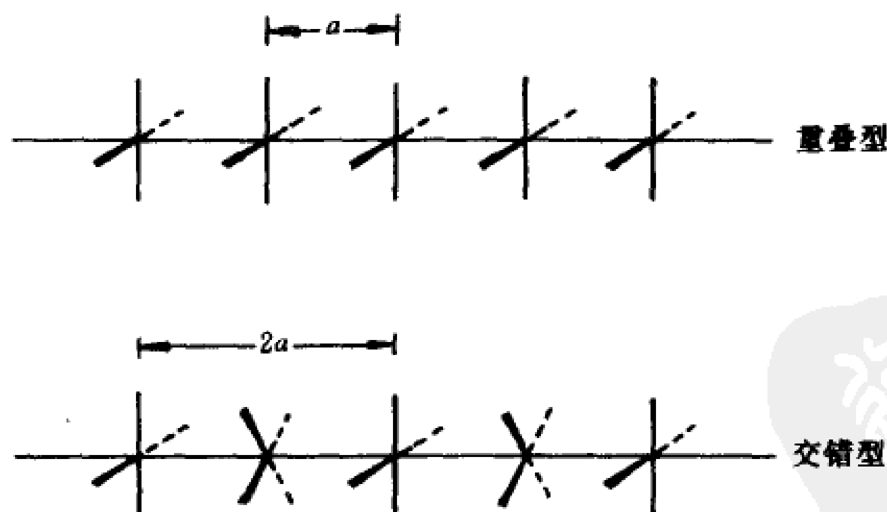
(c)键长缩短,考虑 $s-p_z$ 作用

以推测出定性的能带结构如图 9.9(a)。当键长不断缩短后,重叠增大,能带变宽,按照由每一原子轨道所得到的 Bloch 函数画出的能带如图 9.9(b)所示,其中 $s$ 带与 $p_z$ 带相交。由于一维线性链的波矢方向与晶轴方向一致,具有 $C_{\infty v}$群的对称性,$s$ 与 $p_z$ 同属恒等表示,相对晶轴呈现圆柱对称性,其能带相交,违反了不相交规则,需另作处理。经过线性组合,求解久期方程(9-23)式,在图 9.9(b)的能带相交的区域(虚线),每一 $k$ 值均可求出两个新的$E(k)$及对应的 $c_1(\neq 0)$和 $c_2(\neq 0)$值,画出的能带结构图如(c)所示,最低的两条能带不再是纯的 $s$-带和 $p_z$-带,而兼有 $s$ 与 $p_z$ 原子轨道成分,能量最低的能带以 $s$ 成分为主,次低的以 $p_z$ 成分为主。

以上讨论对预测能带结构和检验分析能带计算结果有用。根据不相交规则,只有那些不属于同一对称类别的能带才能相交。

### 9.3.2 $K_2Pt(CN)_4$

有了上面的基础知识,便可以对一个实际存在的一维链的能带进行讨论和分析。我们选择铂氰根钾盐为对象,其中的 $Pt(CN)_4^{2-}$ 为平面四方构型,在一维链中按重叠型(eclipsed)堆砌(见下图),Pt—Pt 距离约 330pm。它的部分气化产物,如 $K_2Pt(CN)_4Cl_{0.3}$具有交错型(staggered)结构,Pt—Pt 距离缩短到 270~300pm,且气化的程度越高,Pt—Pt 距离越短。




我们希望不经过具体计算,而能推测近似的能带结构。在一维链($Pt(CN)_4^{2-}$)$_n$ 中,主要由其中的 Pt 上的价轨道参与形成晶体轨道,因此需要有 $Pt(CN)_4^{2-}$ 的能级图,这只需要模仿第七章中对八面体配合物的分子轨道处理。应注意到在重叠构型中,每一 $Pt(CN)_4^{2-}$ 单元的 $CN^-$ 都是成对地位于 $x$ 和 $y$ 轴上,与 Pt 等距离,每一个 $CN^-$ 基团在 C 端供给孤对 $\sigma$ 轨道与

Pt 成键。不论从 $D_{4h}$群的原子轨道分类还是根据直观判断，Pt 参与单元链成键的四个主要原子轨道是 $d_{x^2-y^2}, s, p_x$ 与 $p_y$（$dsp^2$ 杂化模式）。其次，$d_{z^2}$ 也有微弱的成键能力，因它在 $xy$ 平面内有一个圆柱瓣，可与 C 端孤对轨道重叠。于是，C 端孤对轨道转变为 $Pt(CN)_4^{2-}$ 的成键分子轨道；Pt 的 $d$ 轨道分裂为非键（$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$）、弱反键（$d_{z^2}$）及反键（$d_{x^2-y^2}$）三组能级；其上是非键 $p_z$ 及反键 $s, p_x, p_y$ 能级，示于图 9.10 中。$d$ 轨道的分裂结果与晶体场分裂模式（图 7.3）略有差别，那里是根据静电排斥作用的估计，$E(d_{z^2})$ 在 $E(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ 之下。

按照图 9.10，$Pt(CN)_4^{2-}$ 的 16 个价电子填充最低的 8 个分子轨道，故 $d_{z^2}$是最高占据分子轨道，$d_{x^2-y^2}$是最低空分子轨道。

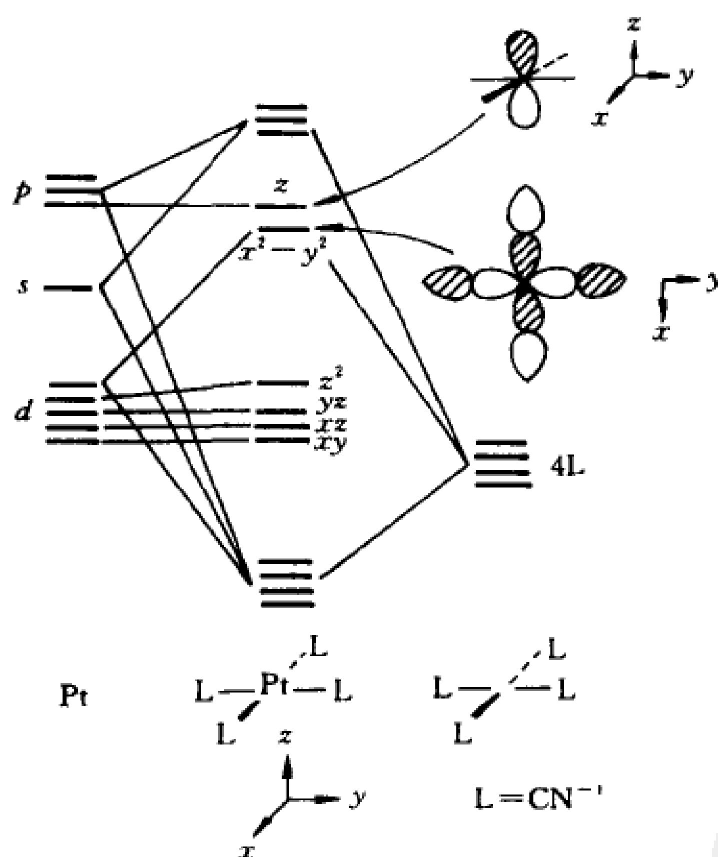



图 9.10　$Pt(CN)_4^{2-}$ 的分子轨道能级

当形成一维聚合链时，重复单元的每种分子轨道生成一个能带，因 Bloch 函数中的基元轨道 $\phi_m$ 不限定是原子轨道。若是重叠型链，重复单元仅有一个 $Pt(CN)_4^{2-}$，13 个价轨道产生 13 条能带，这里只讨论其中的 6 条：5 个 $d$ 带和 $p_z$ 带。根据曾指出过的带宽顺序：$\sigma > \pi > \delta$ 可推知 $d_{z^2}$与 $p_z$ 带最宽，$d_{xy}, d_{yz}$ 次之，$d_{x^2-y^2}, d_{xz}$ 最窄，示于图 9.11(a)；其中 $d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$为曲率向上带；$d_{xy}, d_{yz}$与 $p_z$ 为曲率向下带，从而可估计出能带结构。

描述过程始于将这六个能级置于图的中部，然后按上述带宽和曲率正负的估计，逐一画出各能带随$k$变化的曲线，得到图9.11(b)。用推广Hückel

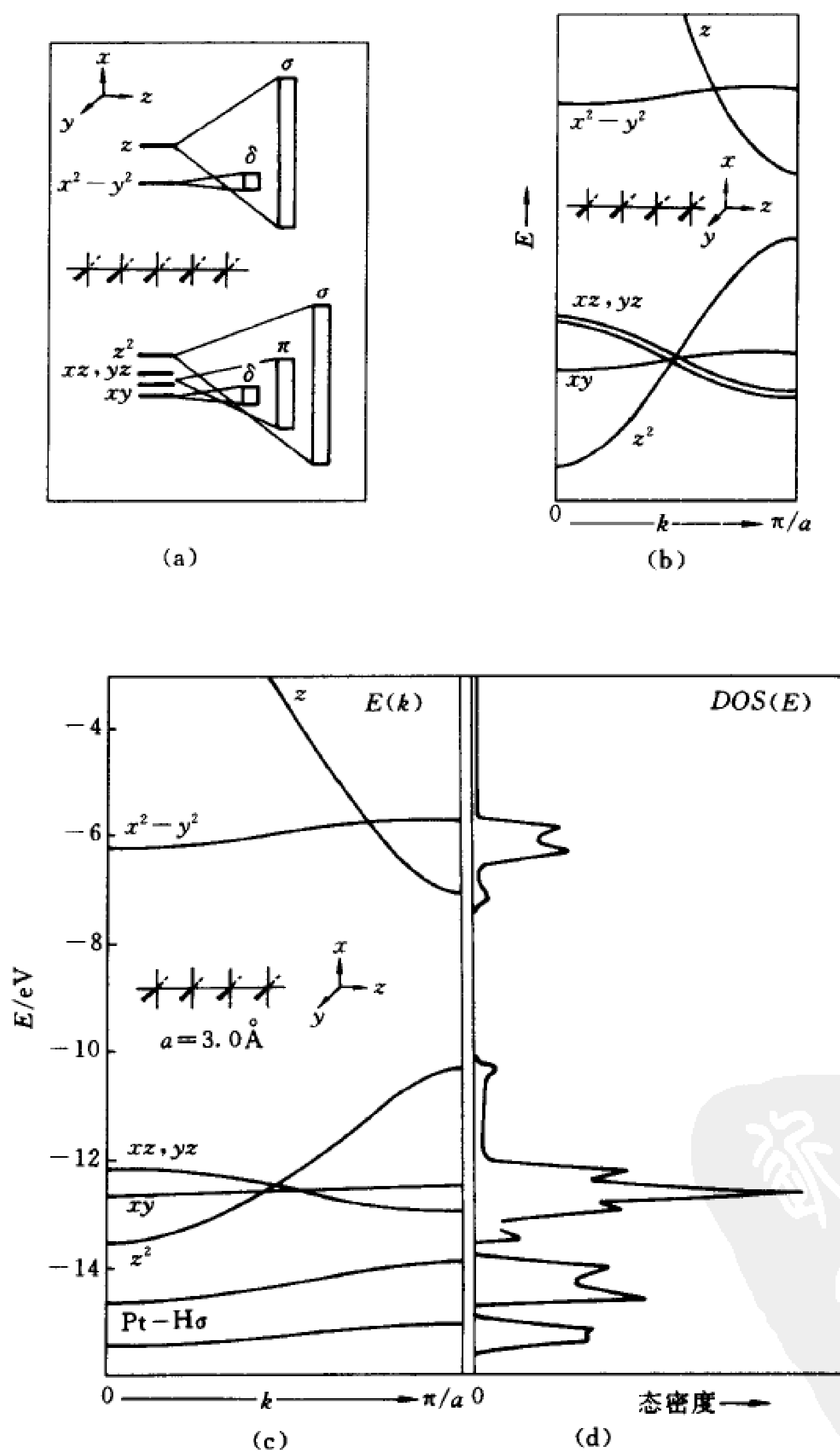



图 9.11 重叠式$(Pt(CN)_4^{2-})_n$能带及态密度

(a)带宽，(b)估计能带，(c)$(PtH_4^{2-})_n$的计算能带，(d)态密度

方法(EH)计算了重叠式$(PtH_4^{2-})_n$的能带,示于图9.11(c),两者很相似。

### 9.3.3 Fermi能级

当晶体轨道按能量升高的次序填充电子时,最高占据能级就是Fermi能级。在$(Pt(CN)_4^{2-})_n$或$(PtH_4^{2-})_n$中有$16n$个价电子,每一能带填满需$2n$个电子,配体能带用去$8n$个电子,剩下$8n$个电子填入$d$带,直到$z^2$带被填满,故Fermi能级是$z^2$带的顶,它与空的$z$带的最低能级(即带心)存在一个能量间隙,称带隙。通常条件下,电子不能跨越这一禁区,聚合物就表现为绝缘体或半导体。

Pt—Pt间是否成键?只需看宽的$z^2$带填满后有无净的成键作用。从$z^2$带的带心至带顶的$n$个晶体轨道,由全成键逐渐变为全反键,故满带时无净的Pt—Pt成键效应。这和双原子分子的全部分子轨道被填满后,无净成键效应一样。$(Pt(CN)_4^{2-})_n$之间的有序排列,来源于分子间的van der Waals吸引。

当通过掺杂使$(Pt(CN)_4^{2-})_n$氧化为$(Pt(CN)_4Cl_{0.3}^{2-})_n$后,每一重复单元失去0.3个电子,使$z^2$带的15%变成空的,这些空的晶体轨道均靠近带顶,节面多,反键成分大,故氧化后,Pt—Pt成键增大,键距缩短。与此同时,Fermi能级邻近有空的能级,带隙为零;在外场驱动下,电子易于流动,聚合物表现为低维导体。当然,电导的解释并非如此简单,但Fermi能级邻近有空带或部分空带,则是导体的必要条件。

## §9.4 态 密 度

晶体中的重复单元数$n$具有Avogadro数的数量级,晶体轨道和价电子数也是同一种数量级,适合于引入态密度这一术语。它的确切意义是某点(能量为$E$)每单位能量范围内有多少个能级,以$DOS(E)$表示之。于是,$DOS(E)$为$E$与$E+\mathrm{d}E$间的能级数。对于单个能带,当能量为$E$与$E+\Delta E$,量子数为$p$(或$k$)及$p+\Delta p$(或$k+\mathrm{d}k$),则

$$DOS(E)=\lim_{\Delta E\to 0}\left(\frac{\Delta p}{\Delta E}\right)=c\,\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}E}\qquad\left(c=\frac{na}{2\pi}\right)$$

由(9-15)式可求得

$$\mathrm{DOS}(E)=c\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}\right)_E^{-1}=c(2\beta a\sin ka)^{-1}=c(2\beta)/[4\beta^2-(E-\alpha)^2]^{1/2}\tag{9-25}$$

其中化简运算利用了

$$\sin ka = (1-\cos^2 ka)^{1/2} = \sqrt{4\beta^2-(E-\alpha)^2}/2\beta$$

从而可以推知在带心和带顶,因 $E$ 分别为 $\alpha+2\beta$ 和 $\alpha-2\beta$,$DOS$ 急剧增大;在带的中点 $E=\alpha$,$DOS$ 最小。图 9.12 给出了宽带和窄带对应的 $DOS$ 曲线。

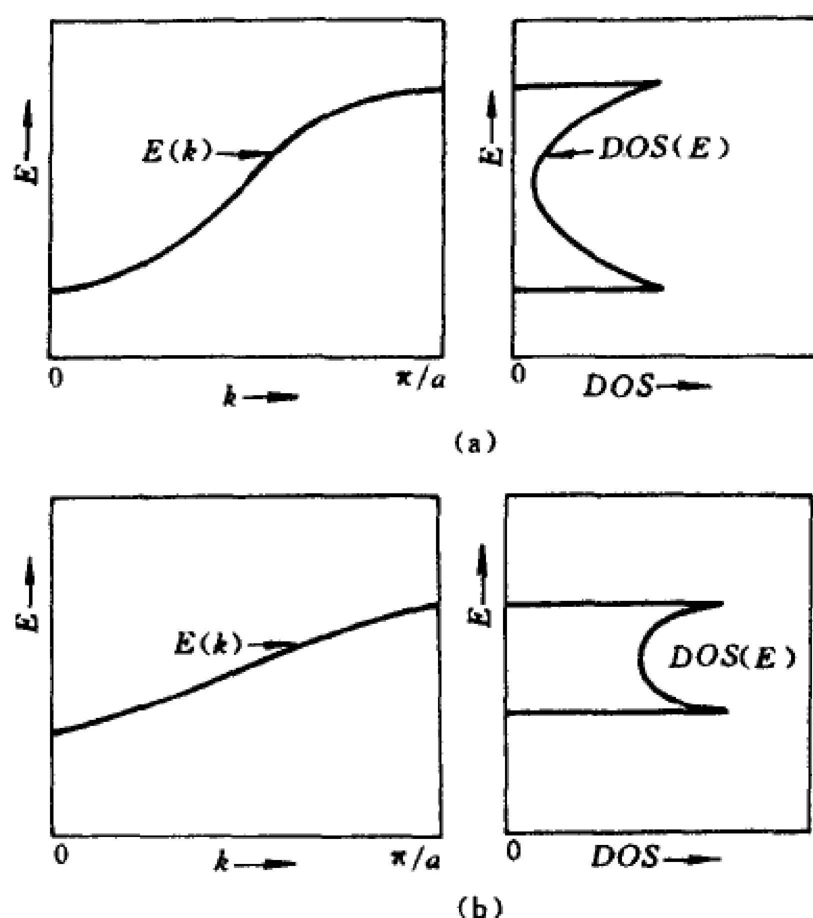



图 9.12 单能带的态密度
(a)宽带,(b)窄带

单个能带态密度与能带曲线的斜率成反比,说明能带的平坦处(斜率小)态密度大,宽带的 $DOS$ 相对小,窄带对应锐的 $DOS$ 峰。有了完整的能带结构,总是可以画出态密度曲线的。图 9.11(d)是$(PtH_4^{2-})_\infty$的 $DOS(E)$ 曲线。

根据 $DOS(E)$可以计算一定能量间隔内的电子数和总能量等,并解释光电子能谱及晶体稳定性等实验结果。如总电子数 $n$ 及总能量$E$ 为

$$n=\int_0^{E_F} DOS(E)\mathrm{d}E \tag{9-26}$$

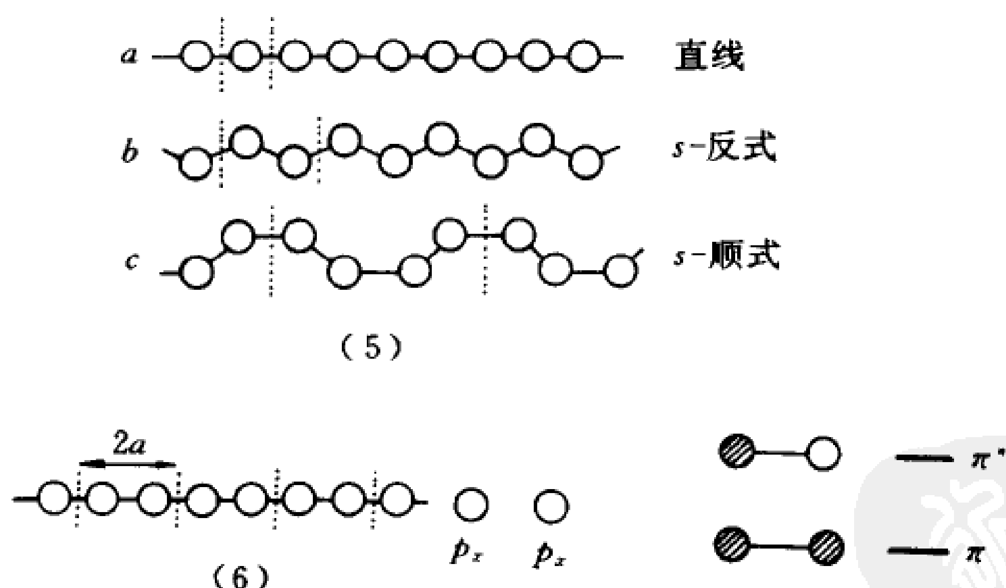
$$E=\int_0^{E_F} E\cdot DOS(E)\mathrm{d}E \tag{9-27}$$

式中 $E_F$ 是 Fermi 能级。态密度的引用将在 $k$ 空间内描述单电子态－能带的体制转变为以能量为变量进行表述，它更接近化学中的常用术语和概念，如总能量、电荷密度等。当重复单元增大，价轨道（或电子）很多时，能带结构趋于复杂化，而态密度曲线却仍然能简洁地对各种能带结构进行描述。

# §9.5 Peierls 形变

## 9.5.1 复合单元

已讨论的一维链 $(R)_n$，重复单元 $R$ 只包含一个 H 或一个 CH 或一个 $Pt(CN)_4^{2-}$。当考虑氧化的铂氰根盐时，我们会遇到交错型的一维链(4)；这时重复单元应包含一对交错的 $Pt(CN)_4^{2-}$。我们知道，即使对于多烯烃链，也不是简单的直线型，而是 $s$－反式（犬齿式）或 $s$－顺式，这两种实际类型不仅重复单元分别包含两个和四个 CH，而且几何构型也不同。我们先不考虑键角键长的影响，只讨论重复单元增大一倍时，能带结构的变化。




如同讨论重叠型 $(Pt(CN)_4^{2-})_n$ 的能带那样，我们从分子轨道出发，造 Bloch 函数，求出能带。—$C_2H_2$—的两个 C 上的 $p_x$ 轨道形成一个成键 $\pi$ 和一个反键 $\pi^*$ 分子轨道（见(6)）。于是，Bloch 函数分别以 $\pi$ 和 $\pi^*$ 轨道为基元轨道。$k=0$ 时，两带分别对应于全成键和全反键晶体轨道，能量为 $\alpha \pm 2\beta$；$\pi$ 带曲率向上，$\pi^*$ 带曲率向下，至带顶 $(k=\pi/a)$ 时，因晶体轨道全同而重合，能量为 $\alpha$。

图 9.13 中,给出了 $k=0$ 及 $k=\pi/(2a)$ 的晶体轨道,后者由其位相或节面数实际相等这一事实可断定,带顶确是二重简并能级。在(6)和图 9.13 中,每一圆圈表征确定位相的 $p_x$ 轨道,是沿着 $x$ 轴的俯视图,故形式上与 $s$ 轨道无异。

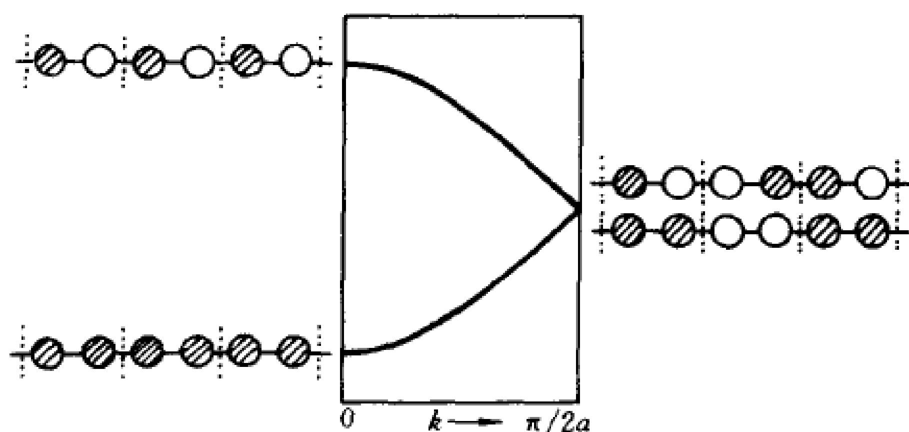



图 9.13 $R=C_2H_2$ 中的 $\pi$ 及 $\pi^*$ 能带(也适用于 $R=H$)

回顾$(H)_n$ 或$(CH)_n$,其能带如图 9.6 所示,每一单元只有一个 H 或 CH,基矢长(H—H 或 C—C 键长)为 $a$。为了与图 9.13 进行比较,将三个特殊 $k$ 点:$0,\pi/2a$ 及 $\pi/a$ 的晶体轨道画出,其中 $k=\pi/2a$ 的二重简并晶体轨道可按(9-11)式重新组合,示于图 9.14 中,对比图 9.13 和图 9.14,前者的布里渊区仅是后者的 1/2,因前者是复合单元,基矢长为 $2a$;能带结构则通过后者沿中点 $k=\pi/2a$ 的轴折叠而得,折叠示意于图 9.15。

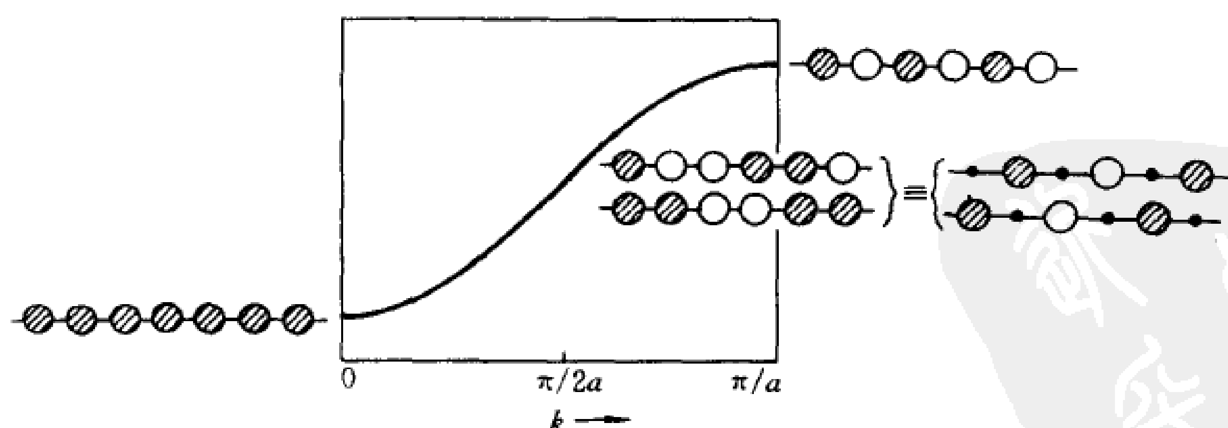



图 9.14 $R=CH$ 的 $\pi$ 能带(也适用于 $R=H$)

根据以上分析,我们可以比较交错型与重叠型$(Pt(CN)_4^{2-})_n$ 的能带结构。前者需取一对交错的 $Pt(CN)_4^{2-}$ 为复合单元,对应的重叠型能带结构(复合单元)可通过将图 9.11(c)折叠而得。图 9.16(a)是交错型的计算能

带，(b)是对应的重叠型能带结构。两者很是相似，虽然相邻的 $PtH_4^{2-}$ 构型不同。

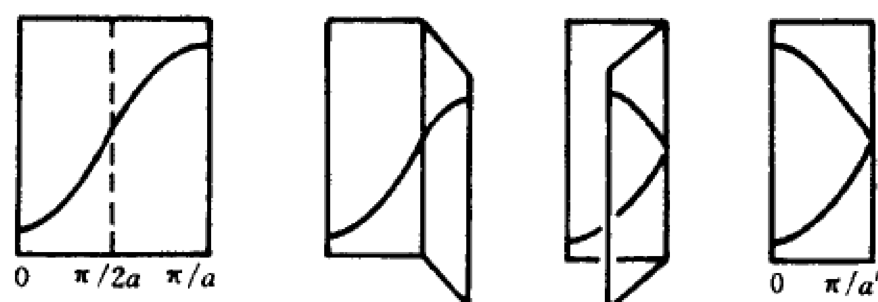



图 9.15 $(C_2H_2)_\infty$与$(CH)_\infty$能带结构的关系

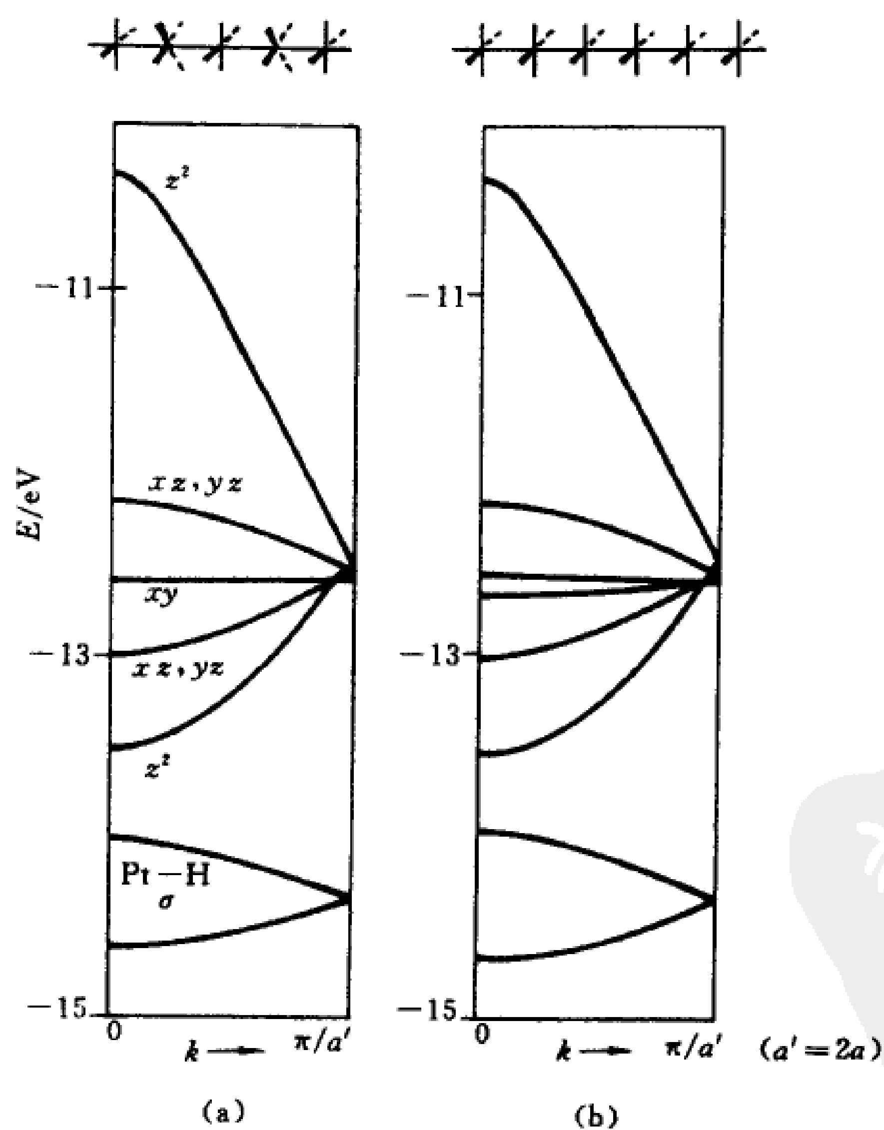



图 9.16

(a)交错型$(PtH_4^{2-})_\infty$计算能带，
(b)重叠型$(Pt(CN)_4^{2-})_\infty$能带，是通过将图 9.11
(c)折叠而得

## 9.5.2 Peierls 形变

我们一开始就采用假想的$(H)_n$链来建立能带和晶体轨道的概念。假想的$(H)_n$如(1)所示,在一直线上等距离排列,能带结构如图 9.13 及图 9.14 所示。实际发生的将是一个一个的 $H_2$ 沿着一直线的排列,因我们早已知道,两个 H 原子会自动结合成一个 $H_2$ 分子,放热 46kJ/mol。从$(H)_\infty$转变成$(H_2)_\infty$,使 H—H 间的等距离变为交替(不等)距离,称 Peierls 形变。相应地,重复单元成为复合的 $H_2$,并可根据形变与晶体轨道的关系进行解释。

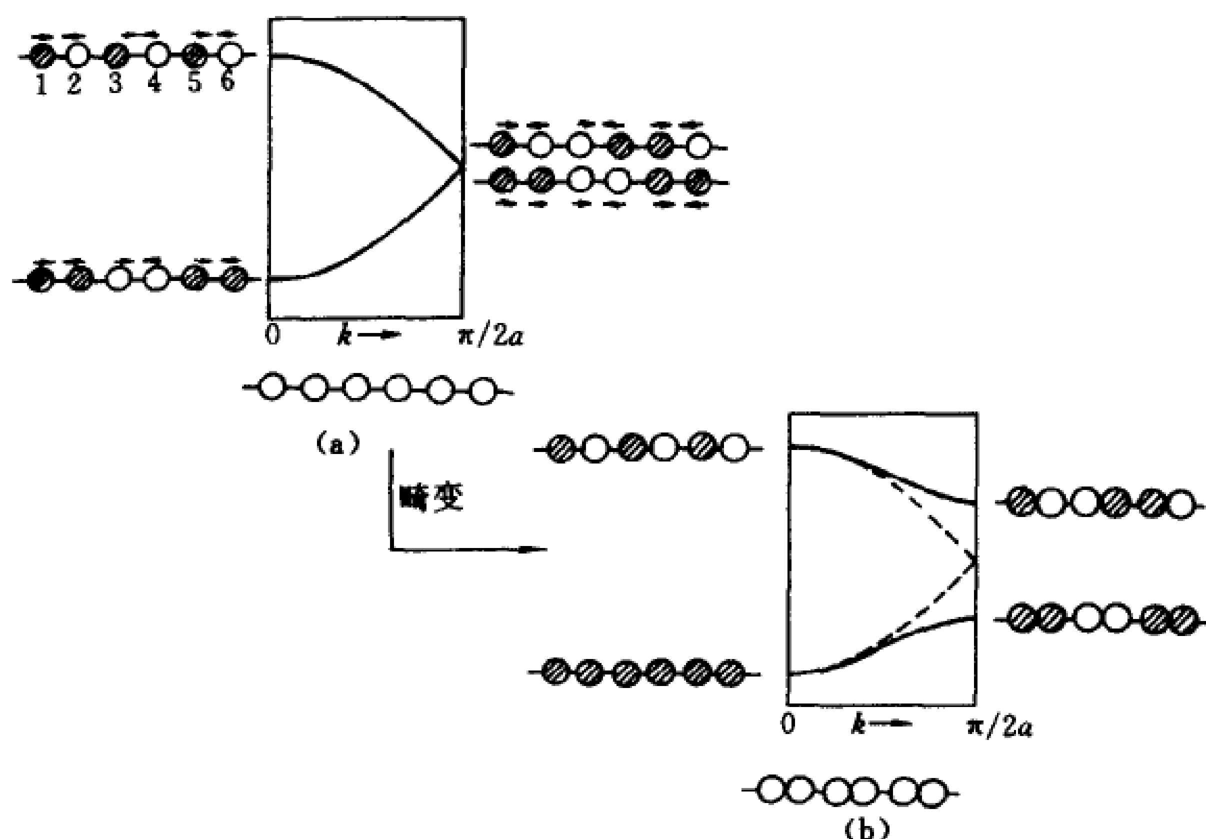



图 9.17 Peierls 形变中(HH)的能带变化

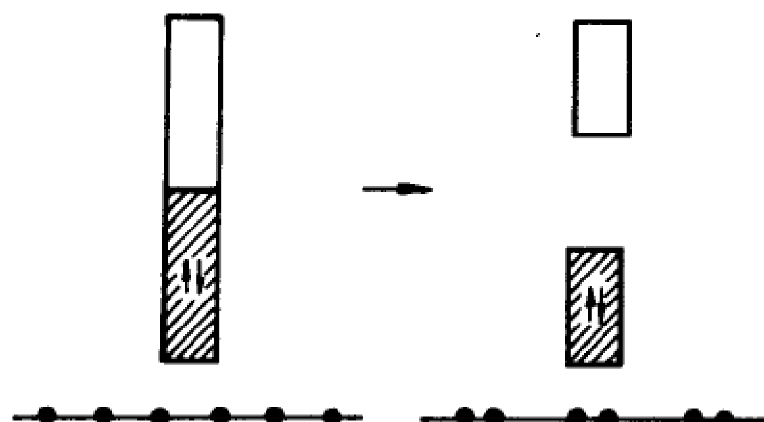
(a)H…H 等距离,(b)H…H 长短交替

回忆 Jahn - Teller 定理(7.4.2),若存在多种能量相等或接近相等的电子状态,非线型多原子分子将发生畸变,以消除简并度,转化为更为稳定的几何构型。类似地,晶体的电子处于简并或接近简并的状态,也将形变以消除简并度。

让我们看一下 Peierls 形变后的能带变化。以畸变前的等键长$(H)_\infty$链能带(R = HH)图 9.13 为出发点,在交替的核间距形变下,$k=0$ 及 $k=\pi/a$(折叠后都相当于带底 $k=0$)的晶体轨道的成键、反键本质上不变,但 $k=$

$\pi/(2a)$的简并非键轨道,一个变成成键,另一个变成反键,导致能带的劈裂,出现带隙,示于图 9.17。

形变前的能带是半充满的,$E(\pi/2a)$是 Fermi 能级,带隙为零,属于导体。形变后,出现带隙,填满带的能量显著降低,为绝缘体或半导体,可另外图示如下



人们期望在高压低温下得到金属氢,本质上讲是消除 Peierls 形变所产生的绝缘化。

多烯烃(聚乙炔)的结构与性质是多年来众所关心的另一问题,它是否是定域的无限链,经过多年的争论,已有定论。基于上述 Peierls 形变的条件,它必定具有交替键长——$\pi$ 电子定域结构,故纯的聚乙炔不是导体。但当掺杂后,从满带取出部分电子或给予空带电子,则可成为导体。基于这些看法,有机、无机导体及超导体的研究热潮正方兴未艾。

## §9.6 二维晶体

### 9.6.1 Bloch 函数

有了一维链的基础知识后,去了解二维及三维晶体的内容,原则上会比较顺利,这方面已是一门专门的学问——固体物理和化学,本章最后部分只能再对二维晶体的轨道、能带作简略的推广介绍。

设原子排列在一规则的二维晶格上,如图 9.18 所示。基矢为$(\overline{a}_1, \overline{a}_2)$,每一点代表一个原子,由整数序列$(m_1, m_2)$表征,分别计数沿两基矢方向的步数(或坐标),可用位矢 $\overline{R}(m_1, m_2)$表示之

$$\bar{R}(m_1,m_2)=m_1\bar{a}_1+m_2\bar{a}_2 \tag{9-28}$$

根据定义于每一点的等价原子轨道集合：$\phi_{m_1,m_2}(m_1,m_2=1,2,\cdots)$的 Bloch 函数，可写出

$$\psi_k=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m_1,m_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\bar{k}\cdot\bar{R}(m_1,m_2)}\phi_{m_1,m_2}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m_1,m_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_1m_1a_1+k_2m_2a_2)}\phi_{m_1,m_2} \tag{9-29}$$

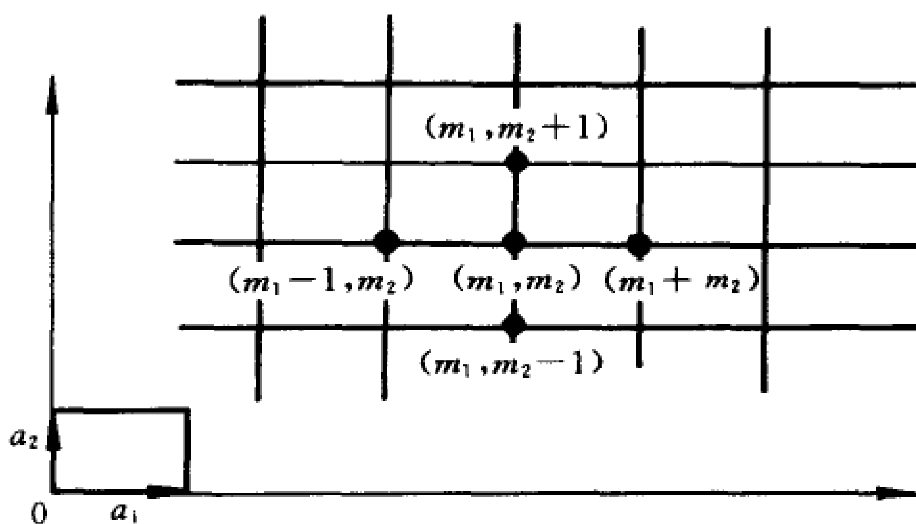



图 9.18 二维四方晶格示意

式中 $N=n_1n_2$，是格点数 $a_1=|\bar{a}_1|,a_2=|\bar{a}_2|$，$\bar{k}$ 为倒格矢，对应的基格矢为 $\bar{b}_1,\bar{b}_2$，分别与 $\bar{a}_2,\bar{a}_1$ 正交，且

$$\bar{k}=k_1\bar{b}_1+k_2\bar{b}_2$$

$$\bar{b}_1\cdot\bar{a}_1=2\pi,\qquad \bar{b}_2\cdot\bar{a}_2=2\pi \tag{9-30}$$

在 HMO 方案下，仿照一维情形的处理，可得到能带公式为

$$E_k=E(k_1,k_2)=\alpha+2\beta_1\cos k_1a_1+2\beta_2\cos k_2a_2 \tag{9-31}$$

$$\beta_1=\int\phi^*_{m_1,m_2}\hat{H}\phi_{m_1+1,m_2}\mathrm{d}\tau,\qquad \beta_2=\int\phi^*_{m_1,m_2}\hat{H}\phi_{m_1,m_2+1}\mathrm{d}\tau$$

$k_1$ 和 $k_2$ 形式上与一维波矢 $k$ 一样，即

$$k_1=\left(\frac{p_1}{n_1}\right)\frac{2\pi}{a_1},\qquad k_2=\left(\frac{p_2}{n_2}\right)\frac{2\pi}{a_2}$$

其中 $p_1$ 与 $p_2$ 按(9－10)式分别在 0 与 $\pm\frac{n_1}{2}$及 0 与 $\pm\frac{n_2}{2}$间取正负整数值，故第一布里渊区满足

$$-\frac{\pi}{a_1}\leqslant k_1\leqslant\frac{\pi}{a_1},\qquad -\frac{\pi}{a_2}\leqslant k_2\leqslant\frac{\pi}{a_2}\tag{9-32}$$

### 9.6.2 布里渊区

由(9－32)式定义的 $k$ 空间是一个长方形，其中心为原点(0,0)，四个顶角为$\left(\pm\frac{\pi}{a_1};\pm\frac{\pi}{a_2}\right)$。若以$\left(\frac{\pi}{a_1}\right)$为 $k_1$ 的量度单位，$\left(\frac{\pi}{a_2}\right)$为 $k_2$ 的量度单位，将 $k_1$ 分成 $n_1$ 等分，$k_2$ 分成 $n_2$ 等分，如图 9.19 所示，则 $k$ 向量是从原点出发，指向布里渊区的格点$(k_1,k_2)$。因此每一个点代表单电子的一个允许态，总共有 $N=n_1\cdot n_2$ 个态或晶体轨道。由于 $E(k_1,k_2)=E(-k_1,k_2)=E(k_1,-k_2)=E(-k_1,-k_2)$，使得只需考虑 1/4 布里渊区的态，可选择为矩形 $\Gamma XMY$，其中 $\Gamma, X, M, Y$ 点称为特殊$k$ 点。

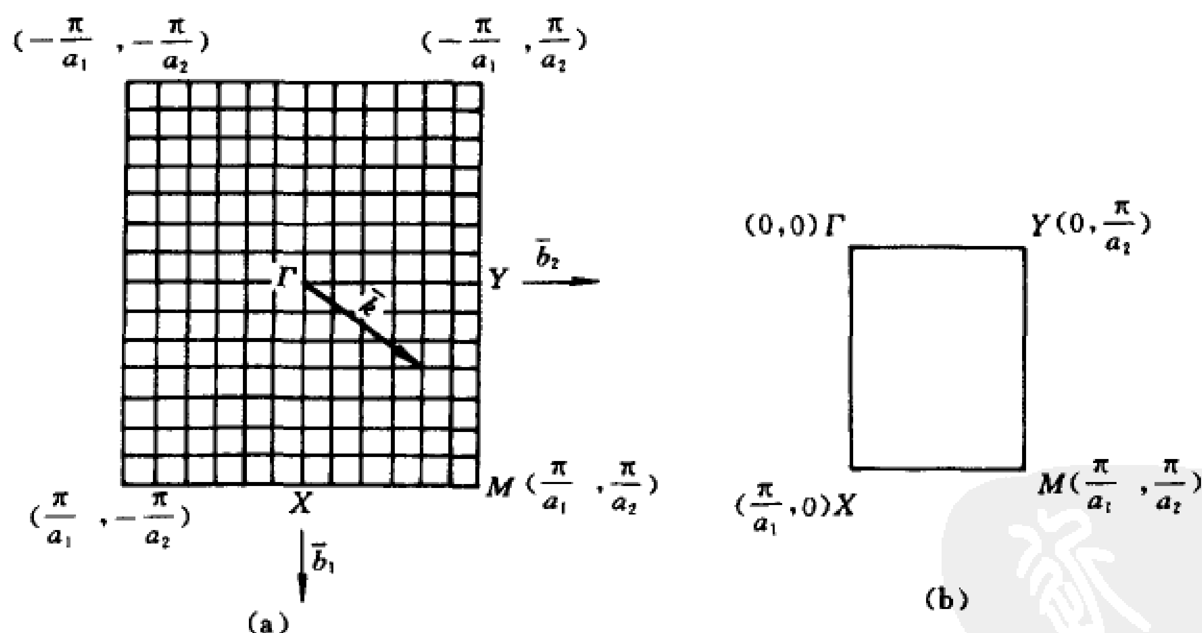



图 9.19 倒格矢空间
(a)第一布里渊区，
(b)四个特殊 $k$ 点

每一个 $k$ 点均可由(9－31)式算出晶体轨道的能量，把相同能量的点连接起来，得到一个等能线，其中 $E=E_F$ 的等能线称 Fermi 线，它是 $k$ 空间中占据电子态的边界。图 9.20 示出这些等能线。对于三维晶体，等能线变成等能面，Fermi 线变成 Fermi 面。

如果 Fermi 线(面)外,等能线不连续分布,出现态的禁区,说明满带与空带间存在能隙,固体为绝缘体或半导体;如果 Fermi 线与其他等能线($E > E_F$)重叠,则固体有金属性质。

$DOS(E)$则代表布里渊区两邻近等能面 $E$ 与 $E + dE$ 之间的态密度。

### 9.6.3 能带

我们以四方晶格$(H)_{n_1+n_2}$示范能带结构。根据前面指出的对称性,只需考虑四分之一的布里渊区 $\Gamma XMY$,能带 $E(k_1, k_2)$的完整图形是一个曲面,但一般只画出沿四个特殊 $k$ 点联线上的能带,它们是简单的 $1s$ 轨道能带,分别沿 $\bar{b}_1(\bar{a}_2)$及 $\bar{b}_2(\bar{a}_1)$基矢方向,设 $a_1 > a_2(b_1 < b_2)$,则$|\beta_1| < |\beta_2|$,将 $\Gamma, X, M, Y$ 四点的 $k_1, k_2$ 值(图 9.19(b))代入(9-29)及(9-31)式,对应的晶体轨道和能级示于图 9.21 中。

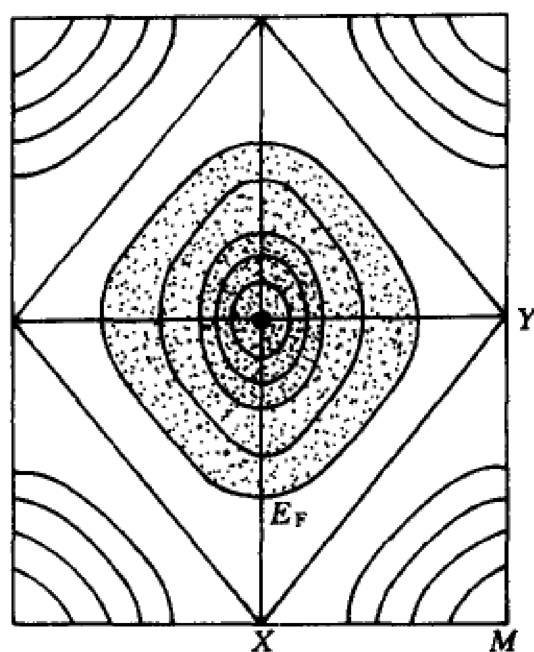



图 9.20 布里渊区中等能线和 Fermi 线(面)

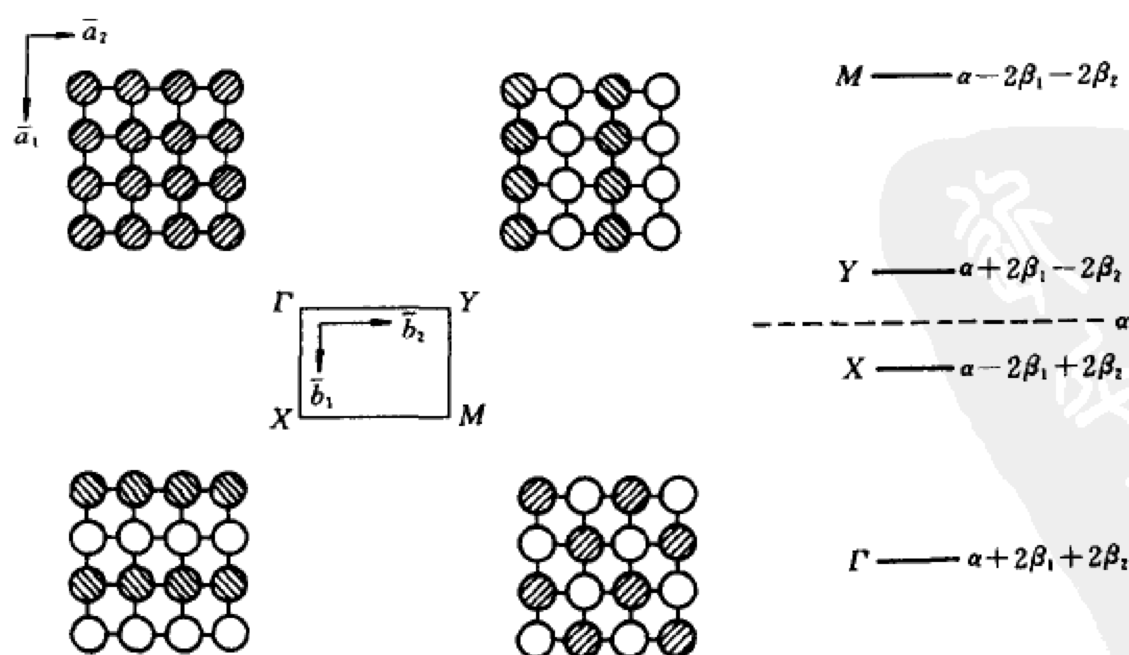



图 9.21 四方晶格$(H)_n$的特殊 $k$ 点晶体轨道和能量

$$E(\Gamma)<E(X)<E(Y)<E(M) \tag{9-33}$$

能带结构示于图 9.22。

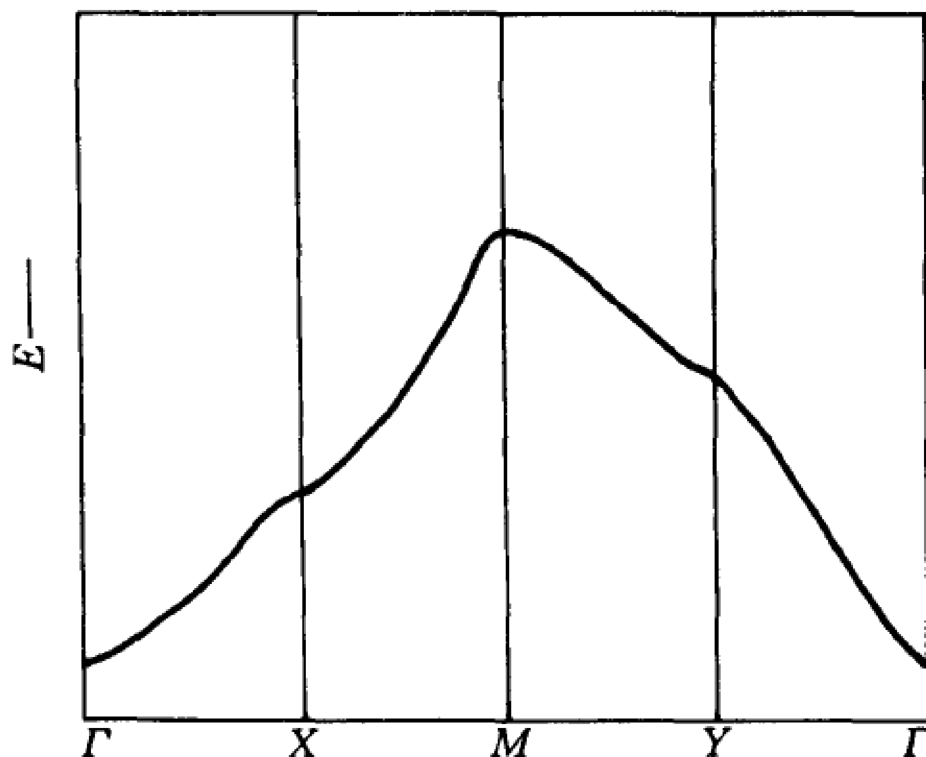



图 9.22 四方晶格$(\mathrm{H})_N$的能带结构

若 $a_1=a_2=a$，则 $\beta_1=\beta_2$，四方格子还原为正方格子，布里渊区也是正方形，$X(\frac{\pi}{a},0)$与 $Y(0,\frac{\pi}{a})$的能量相等，晶体轨道的节面分别沿两基矢等距离分布，能带图中可省去 $Y$ 点。下一步，让我们讨论由主族原子形成的正方晶格的 $s,p_z,p_x,p_y$ 能带，选择 $z$ 轴垂直于晶面。易知 $p_z$ 与 $s$ 的能带结构相似。$p_x$ 与 $p_y$ 能带在四个特殊 $k$ 点的晶体轨道由(9－29)式给出。这时，它们沿 $x$ 与 $y$ 方向的成键模式不是 $\sigma$ 就是 $\pi$ 类型，其中反键作用以 $\sigma^*$ 及 $\pi^*$ 表示。图 9.23 为晶体轨道位相分布图示。易知在 $\Gamma$ 和 $M$ 点能级是二重简并的，而且能级次序是

$$E(\sigma\pi)<E(\sigma\pi^*)<E(\sigma^*\pi)<E(\sigma^*\pi^*) \tag{9-34}$$

设 $s$ 与 $p$ 轨道能量相差较大而无相互作用，四条能带是纯原子轨道性格，无 $sp^2$ 杂化成分。它们的定性图象可通过在特殊 $k$ 点按能量排序 $s,p_z,p_x$ 及 $p_y$ 轨道的晶体轨道，再分别联线。图 9.24 给出了能带结构的轮廓。

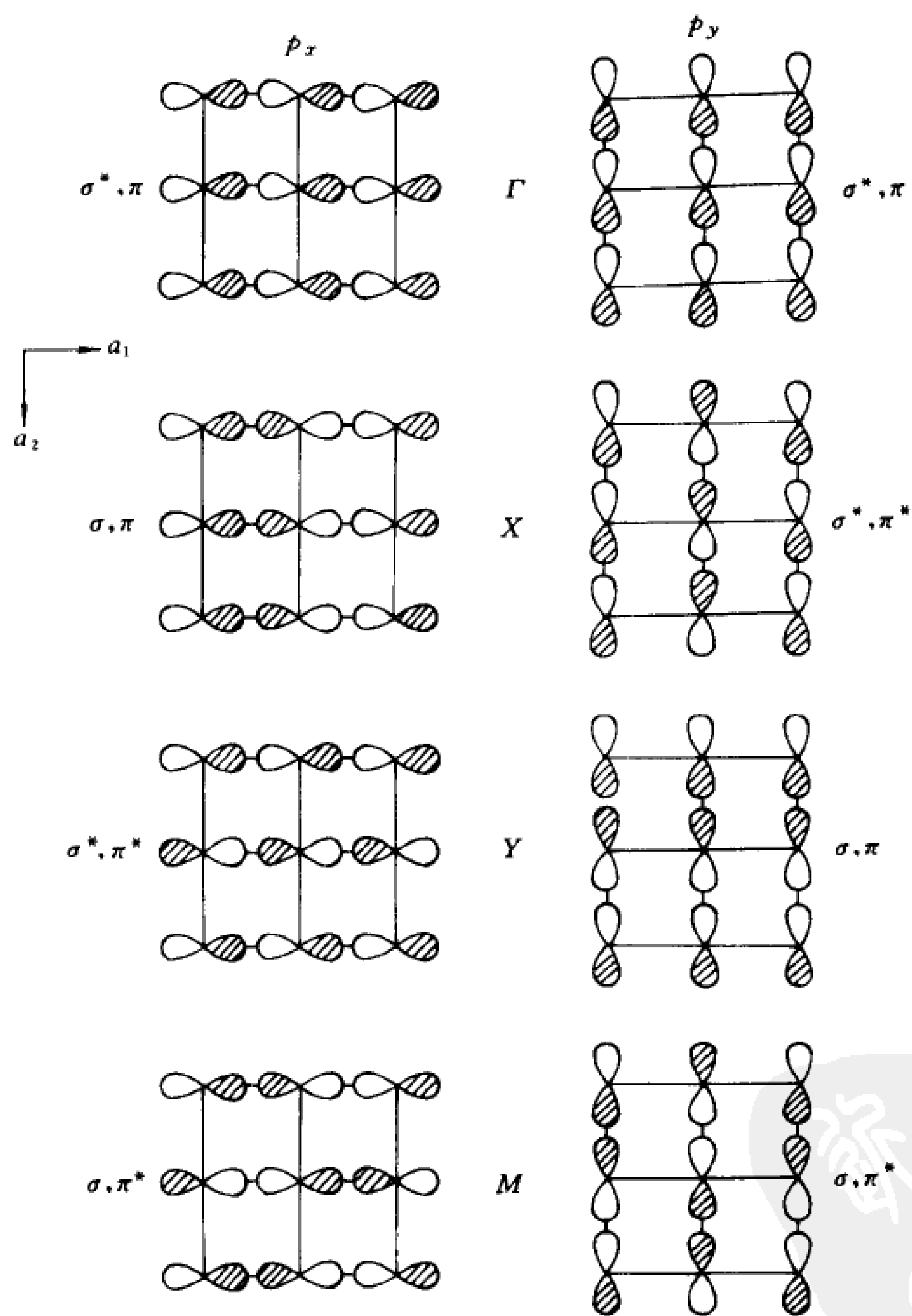



图 9.23 正方晶格特殊 $k$ 点的 $p_x$, $p_y$ 晶体轨道

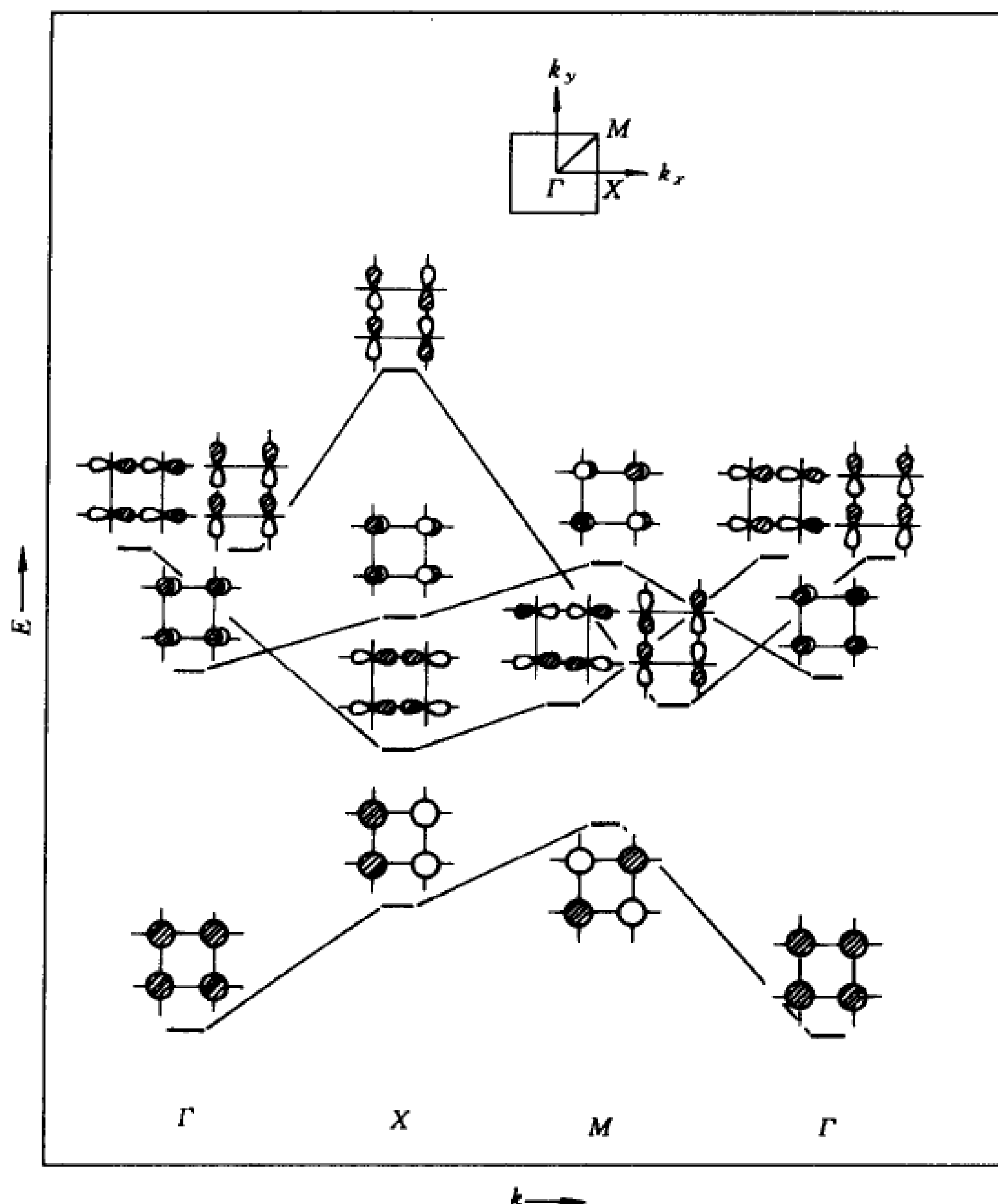



图 9.24 主族原子正方晶格的能带结构轮廓

## 习 题

1. $C_n$ 群的对称操作有多少,请说明它满足群的四个条件;不可约表示有多少个,能否用通式表达?

2. 根据 $C_n$ 群的不可约表示通式,试证明不可约表示的正交归一化性质(9-4)式成立。

3. 以图 9.3 代表$(H)_n$,$(CH)_n$ 及$(Pt)_n$ 的能级分布,它们之间的差别表现在哪里?

4. $C_n$ 群与一维平移群有何区别?

5. 求证一维 Bloch 函数满足正交归一化条件。

6. 写出$(H)_n$ 的一维晶体轨道,由它求出能带公式(9-15)式。

7. 对于$(H)_n$,试画出每一布里渊区 $-\frac{\pi}{a} \leqslant k \leqslant \frac{\pi}{a}$ 的 1$s$ 能带,超出第一布里渊区,

能带的变化趋势如何，请以曲线表示之。

**8.** 对于一维长链$(H)_n$，$z$ 轴选作键轴方向，试画出第一布里渊区$\left(-\frac{\pi}{a}\leqslant k\leqslant\frac{\pi}{a}\right)$ $2p_z$ 的能带曲线及 $2p_x$，$2p_y$ 能带曲线。

**9.** 设 $2s$ 与 $2p_z$ 无相互作用，$(2s\pm 2p_z)/\sqrt{2}$代表等性 $sp$ 杂化原子轨道，试分别画出$(H)_n$ 的 $0\leqslant k\leqslant\frac{\pi}{a}$的 $2s$，$2p_z$ 及 $sp$ 杂化能带。

**10.** 试由 $H_2$(或 $H_2^+$)的成键及反键分子轨道，画出长链$(H_2)_n$ 中的成键与反键能带$\left(0\leqslant k\leqslant\frac{\pi}{a}\right)$。

**11.** 请利用态密度与能带宽窄的关系(图 9.12)分析解释$(PtH_4^{2-})_n$ 的能带和态密度曲线(图 9.11(c)与(d))的相互关系，为什么态密度曲线起伏并伴随峰的一定分布？

**12.** 等键长的$(H)_n$ 链为什么不稳定？

**13.** 根据二维四方格子的 Bloch 函数(9－29)式，求证(1)正交归一化性；(2)能带公式(9－31)式成立。

**14.** 请给出一维长链和二维长方格子的第一布里渊区的特殊 $k$ 点。

**15.** 分别给出一维$(H)_n$ 链和四方晶格$(H)_n$ 特殊 $k$ 点的晶体轨道位相图及能级次序，描绘出能带结构的轮廓。



# 参考著作及文献

徐光宪,王祥云.物质结构.第二版.北京:高等教育出版社,1987

唐有祺.对称性原理(一)(二).北京:科学出版社,1977,1979

唐敖庆,江元生,鄢国森,戴树珊.分子轨道图形理论.北京:科学出版社,1980

刘若庄.量子化学基础.北京:科学出版社,1983

周公度.结构化学基础.北京:北京大学出版社,1987

邓景发,范康年.物理化学.北京:高等教育出版社,1993

郭用猷.物质结构基本原理.北京:高等教育出版社,1985

McWeeny R,Coulson C A著.原子价.余敬曾译.北京:科学出版社,1986

Karplus M,Porter R N著.原子与分子.王荣顺,黄敬安,王惠忠等译.北京:科学出版社,1986

Cotton F A著.群论在化学中的应用.刘春万,游效曾,赖伍江译.北京:科学出版社,1975

Levine I N著.量子化学.宁世光,余敬曾,刘尚长译.北京:人民教育出版社,1981

Atkins P W著.量子.王作新,潘强余,王作庆译.北京:科学出版社,1986

Dewar M J S著.有机化学分子轨道理论.戴树珊,刘有德译.北京:科学出版社,1977

Schläfer H L,Gliemann G著.配体场理论基本原理.曾成,王国雄等译.南京:江苏科技出版社,1982

Lipscomb W N. Boron Hydrides. New York:Benjamin 1963

Berry R S,Rice S A,Ross J. Physical Chemistry:part I The structure of matter. John - Wiley & Sons,1980

Mingos D M P. Polyhedral Skeletal Electron Pair Approach. Acc Chem Res,1984,11:311~319

Wales D J,Mingos D M P,Slee T,Lin Zhengyang. Clusters in Inorganic and Molecular Bean Chemistry:Some Unifying Principles. Acc Chem Res,1990,23:17~22

Mingos D M P,Slee T,Lin Zhengang. Bonding Models for Ligated and Bare Clusters. Chem Rev,1990,90:383~402

Kroto H W,Allaf A W,Balm S P. $C_{60}$:Buckminsterfullerene. Chem Rev,1991,91:1213~1235

Hoffmann R. How Chemistry and Physics Meet in the Solid State. Angew Chem,Int Ed Engl,1987,26:846~878

Hoffmann R. A Chemical and Theoretical Way to Look at Bonding on Surfaces. Rev Mod Phys,1988,60:601~628.